

**REAKTIONEN VON
ALKYLIDEN-TRIPHENYLPHOSPHORANEN MIT
NITRIERENDEN AGENZIEN**

von
Werner Kamberger
aus
Forchheim/Oberfr.

1973 # 444

**REAKTIONEN VON
ALKYLIDEN-TRIPHENYLPHOSPHORANEN MIT
NITRIERENDEN AGENZIEN**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Werner Kamberger
aus
Forchheim/Oberfr.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 12. Oktober 1973

Dekan : Prof.Dr. J.Christiansen

Erstberichterstatter : Prof.Dr. H.J.Bestmann

Zweitberichterstatter: Prof.Dr. G.Hesse

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen B e s t m a n n, danke ich
herzlich für das große Interesse an dieser
Arbeit und die ständige Unterstützung durch
wertvolle Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von Juni 1971 bis Juni 1973 im Institut
für Organische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
EINLEITUNG	1
1 ALLGEMEINE BETRACHTUNGEN ZUR CHEMIE DER REAKTIONSPARTNER	3
1.1 Struktur und Reaktivität der Alkyliden- triphenylphosphorane	3
1.2 Eigenschaften und Reaktivität der Nitrierungsmittel	11
1.2.1 Distickstofftetroxid	11
1.2.1.1 Addition von Distickstofftetroxid an die C-C -Doppelbindung	12
1.2.2 Salpetersäurealkylester	15
1.2.2.1 Ausgewählte Reaktionen der Alkylnitrate	17
1.2.2.1.1 Basische Hydrolyse der Alkylnitrate	17
1.2.2.1.2 Nitrierung mit Salpetersäurealkylestern	20
1.2.2.1.3 Alkylierung mit Nitrateestern	22
1.3 Versuche zur Darstellung von α -Nitro= alkyl-phosphoniumsalzen und α -Nitro= alkylphosphoranen	23
1.3.1 Umsetzungen von 1-Halogen-1-nitroalkanen mit Triphenylphosphin	23
1.3.2 Umsetzungen von 1-Brom-1-nitro-alkenen mit Triphenylphosphin	28
1.3.3 Versuch ein α -Nitro-alkyliden-triphenyl= phosphoran auf direktem Weg herzustellen	29
1.3.4 Umsetzung von Triphenylphosphin-[1- alkyl-carbäthoxy]-methylenen mit Nitryl= chlorid	30
2 EIGENE ARBEITEN	33
2.1 Umsetzungen von Alkyliden-triphenyl= phosphoranen mit Distickstofftetroxid	33
2.1.1 Allgemeines zur Methodik	33
2.1.2 Umsetzungen, bei denen Nitrierung am α -Kohlenstoffatom eintritt	34
2.1.2.1 Umsetzungen, die primär zu geminalen Nitro-Nitroso-Verbindungen führen	38

	Seite
2.1.2.1.1 Bildung von Pseudonitrolen	38
2.1.2.1.2 Bildung von Nitrolsäuren	48
2.1.2.2 Umsetzungen, die zu Nitrilen führen	50
2.1.2.3 Umsetzungen, die zur C_{n-1} -Carbonsäure führen	59
2.1.3 Umsetzungen, bei denen die Nitrierung nicht am α -Kohlenstoffatom eintritt	62
2.1.3.1 Nitrierung an der α -Phenylgruppe	62
2.1.3.2 Nitrierungen in Allylstellung	84
2.1.3.3 Triphenylphosphinalkylene, die nicht mit Distickstofftetroxid reagieren	87
2.2 Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Äthylnitrat	88
2.2.1 Nitrierung am α -Kohlenstoffatom	90
2.2.2 Nitrierung in Allylstellung	98
2.3 Nitrovinylierung von Alkyliden-triphenylphosphoranen	112
2.3.1 Bekannte Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Nitroolefinen	112
2.3.2 Reaktionen von β -Dimethylamino-nitroäthylen mit Alkyliden-triphenylphosphoranen	113
3 EXPERIMENTELLER TEIL	120
4 ZUSAMMENFASSUNG	155

E I N L E I T U N G

Während die Nitrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung seit langem erfolgreich zu Synthesezwecken angewendet wird, wurde bisher keine Arbeit veröffentlicht, die sich mit der Nitrierung der polarisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung befaßt. Dabei liegt den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen der Ylidbindung mit Nitrierungsmitteln eine besondere Problematik zugrunde, die eine Folge des unterschiedlich stark ausgeprägten nucleophilen Verhaltens der einzelnen Phosphorane ist.

Bekanntlich sind die für den jeweiligen basischen Charakter der Alkyliden-triphenylphosphorane verantwortlichen Substituenten am Ylidkohlenstoffatom ausschließlich für das Verhalten gegenüber elektrophilen Reaktionspartnern bestimmend. Dies gilt im Falle der Reaktion mit nitrierenden Agenzien nicht nur für den nucleophilen Angriff als einleitenden Reaktionsschritt, sondern in besonderem Maße für die Sekundärreaktionen des zunächst gebildeten Nitrierungsproduktes. Als Folge davon führt häufig eine nur geringfügige Abwandlung eines Substituenten zu völlig neuen Reaktionswegen, was sich in der Vielfalt der im Laufe der Untersuchungen erhaltenen Reaktionsprodukte ausdrückt.

Eine höhere Selektivität im Vergleich zur Nitrierung mit Distickstofftetroxid wird bei der Umsetzung der Alkyliden-triphenylphosphorane mit Äthylnitrat erreicht. Allerdings bleibt hier die Anwendbarkeit der Reaktion auf relativ stark basische Phosphorane beschränkt.

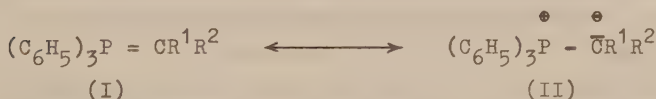
Die sowohl durch Nitrierung von Allyliden-triphenylphos-

phoranen mit Äthylnitrat als auch durch Einführung der Nitrovinyl-Gruppe in basische Alkyliden-triphenylphosphorane allgemein zugängliche Klasse der γ -Nitro-alkyliden-triphenylphosphorane ist in synthetischer Hinsicht interessant. Unter besonderen Umständen sind diese Phosphorane einer Wittig-Reaktion zugänglich, wobei man konjugierte Nitrodiene erhält.

1) ALLGEMEINE BETRACHTUNGEN ZUR CHEMIE DER REAKTIONSPARTNER

1.1) Struktur und Reaktivität der Alkyliden-triphenylphosphorane

Der Phosphor ist als Element der zweiten Achterperiode dazu befähigt, seine Valenzschale unter Einbeziehung von d-Niveaus zum Dezett aufzuweiten. Er kann deshalb ein freies Elektronenpaar am benachbarten Kohlenstoffatom unter Bildung einer Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung teilweise zu sich herüberziehen. Die Triphenylphosphinalkylene können aus diesem Grund als Resonanzhybride zwischen der Ylen-(I) und der Ylid-Form (II) aufgefaßt werden.

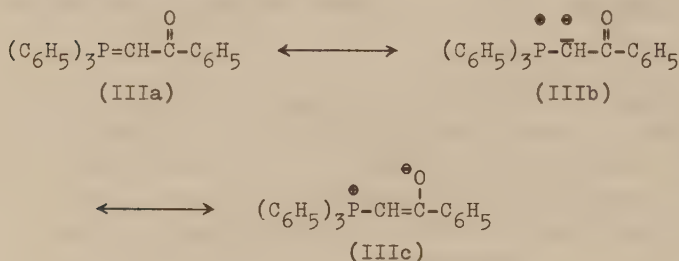


Die semipolare Struktur (II) verleiht den Phosphoryliden nucleophilen Charakter und macht die Reaktionen mit elektrophilen Partnern verständlich.

Die Reaktivität der einzelnen Triphenylphosphinalkylene hängt stark von den Substituenten R^1 und R^2 ab. Wenn durch einen Substituenten am Methylenkohlenstoffatom das freie Elektronenpaar der Ylidform delokalisiert werden kann, so nimmt der nucleophile Charakter des Phosphinalkylens ab und die Stabilität zu. Ein beson-

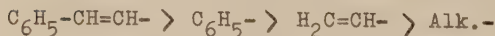
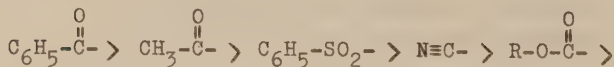
ders großer Stabilisierungseffekt wird durch solche Substituenten erreicht, die durch elektrophile Heteroatome einen -M-Effekt ausüben.

Ein bekannter Vertreter dieser Substituentenklasse ist die Benzoylgruppe.



Das Triphenylphosphin-benzoyl-methylen (III) kann sowohl am Ylidkohlenstoffatom¹⁾ als auch am Sauerstoffatom²⁾ alkyliert werden, was einer Reaktion aus den mesomeren Grenzformen (IIIb) bzw. (IIIc) entspricht.

Die verschiedenen Substituenten können nach ihrer Fähigkeit die Ylidbindung zu stabilisieren in folgender Reihe angeordnet werden:



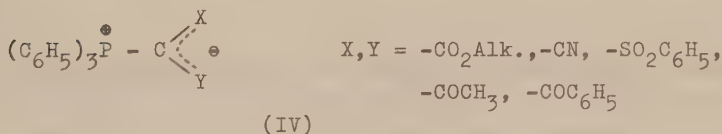
1) H.J.Bestmann, G.Graf u. H.Hartung,

Liebigs Ann.Chem. 706, 68 (1957)

2) F.Ramirez u. S.Dhersowitz, J.Org.Chem. 22, 41 (1957)

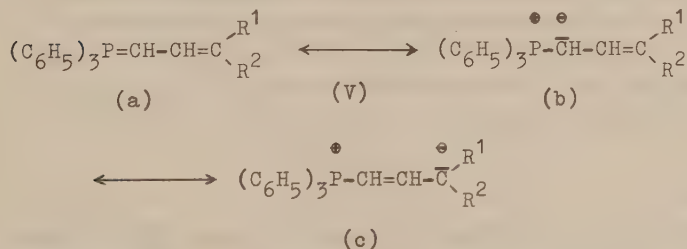
Diese Reihenfolge stimmt nicht in allen Positionen mit der abnehmenden Fähigkeit der Substituenten überein, eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zu acifizieren³⁾, da für die Stabilisierung der Triphenylphosphinalkylene offensichtlich auch induktive Effekte in besonderem Maße verantwortlich sein können⁴⁾.

Ist auch der zweite Substituent R^2 elektronenziehend und zur Resonanz befähigt, so hat man es im allgemeinen mit Phosphinalkylenen zu tun, die gegenüber Aldehyden und Ketonen inert sind.



In diesen Fällen ist die negative Ladung vollständig auf die elektronenziehenden Substituenten verteilt.

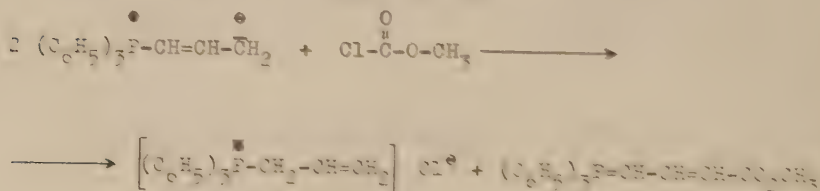
Allyliden-triphenylphosphorane des Typus (V) stellen trotz ihrer Resonanzfähigkeit Verbindungen dar, die sich



3) D.J.Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry"
Academic Press Inc. 1965 S.9

4) L.Horner u. H.Oediger, Chem.Ber. 91, 437 (1958)

in Abhängigkeit von verschiedenen Resten R' und R'' mehr oder weniger leicht mit Carbonylverbindungen zu Pienen kondensieren lassen. Bei der Wittig-Reaktion reagieren diese Phosphorane ausschließlich am α -Kohlenstoffatom. Setzt man dagegen Allyliden-triphenylphosphoran mit Chlorameisensäuremethylester⁵⁾ oder mit Carbonsäurechloriden⁶⁾ um, so findet die Carboethoxylierung bzw. die Acylierung am γ -Kohlenstoffatom statt.



Ein eleganter Beweis für das Vorliegen der Grenzstrukturen (Vb) und (Vc) nebeneinander wurde von H.J.Bestmann, O.Kratzer und H.Simon⁷⁾ mit Hilfe der Tritiummarkierung durchgeführt.

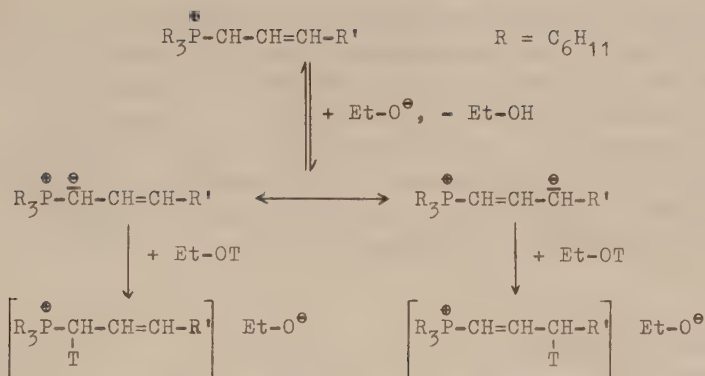
Tricyclohexyl-allyl-phosphoniumhalogenide ergaben bei der Behandlung mit Tritium markiertem Alkohol in Gegenwart von Alkoholat, auf Grund eines Gleichgewichtes zwischen Phosphoniumalkoholat einerseits und dem Phosphinalkylen und Alkohol andererseits, Tritium markierte Phosphinalkylene, wobei Tritium sowohl in der α - als auch in der γ -Stellung eingeführt worden war.

5) H.J.Bestmann u. H.Schulz, Liebigs Ann.Chem. 674, 11 (1964)

6) E.Ebiral u. L.Berner-Penn, Tetrahedron 24, 1363 (1968)

7) H.J.Bestmann, O.Kratzer u. H.Simon,

Chem.Ber. 95, 2750 (1962)



Bestmann und Mitarbeiter setzten die Tritium markierten Ylide nach Wittig mit Benzaldehyd um und spalteten die Doppelbindung der Diene nach der Osmiumtetroxid-Perjodat Methode⁸⁾. Aus der Verteilung der Radioaktivität auf die einzelnen Reaktionsprodukte konnte dann eindeutig bewiesen werden, daß Tritium sowohl in α - als auch in γ -Stellung eingeführt worden war.

Darstellung

Es sind bis heute sehr viele Reaktionswege bekannt, nach denen Triphenylphosphinalkylene dargestellt werden können^{4,9-15)}.

8) R.Pappo, D.S.Allen, R.U.Lemieux u. W.S.Johnson,
J.Org.Chem. 21, 478 (1956)

9) H.Staudinger u. J.Meyer, Helv.Chim.Acta 2, 635 (1919)

10) G.Wittig, Angew.Chem. 68, 505 (1956)

11) G.Wittig u. M.Schlosser, Angew.Chem. 72, 324 (1960)

12) G.Wittig u. M.Schlosser, Tetrahedron 18, 1023 (1962)

13) R.Rahinowitz u. R.Marson,

J.Am.Chem.Soc. 84, 1312 (1962)

Zweifellos ist jedoch die Abspaltung eines zur Triphenylphosphingruppe α -ständigen Protons aus Phosphoniumsalzen mit einem Äquivalent einer Base die heute am häufigsten angewendete Methode. Als Basen finden dabei Natriumamid^{16,17)}, Lithiumphenyl¹⁸⁾, Lithiumbutyl¹⁹⁾, Natriumacetylid²⁰⁾, Natriumhydrid²¹⁾, Natriumäthylat²²⁾, Kalium-tert.-butylat²²⁾, Natronlauge²³⁾ und das Methylsulfinyllcarbanion²⁴⁾ Verwendung.

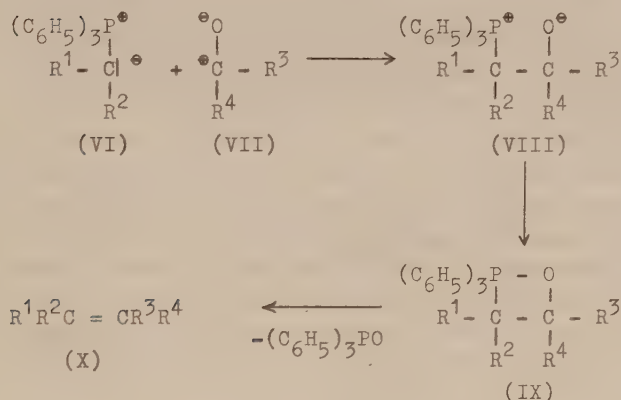
Die Wittig-Reaktion

Setzt man ein genügend reaktives Alkyliden-triphenylphosphoran mit einem Aldehyd oder Keton um, so bildet sich unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid an Stelle der Carbonylgruppe eine olefinische Doppelbindung aus^{25,26)}.

Der Mechanismus der Wittig-Reaktion wird heute so gedeutet, daß primär das Ylid (VI) die polarisierte Doppelbindung der Carbonylgruppe (VII) unter Ausbildung eines Betains (VIII) angreift.

-
- 14) R.Oda, T.Kawabata u. S.Tanimoto,
Tetrahedron Lett. 1964, 1653
- 15) H.J.Bestmann u. H.Hartung, Angew.Chem. 77, 1011 (1965)
- 16) G.Wittig, E.Eggers u. P.Duffner,
Liebigs Ann.Chem. 619, 10 (1958)
- 17) M.Grayson u. P.T.Keough, J.Am.Chem.Soc. 82, 3919 (1960)
- 18) G.Wittig u. U.Schöllkopf, DBP. 951512 (1955) BASF
- 19) D.D.Coffman u. C.S.Marvel, J.Am.Chem.Soc. 51, 3496 (1929)
- 20) G.Wittig u. U.Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954)
- 21) H.S.Corey, J.R.D.McCormick u. W.E.Swensen
J.Am.Chem.Soc. 86, 1884 (1964)
- 22) G.Märkl, Z.Naturforschung 18b, 84 (1963)
- 23) G.Isler, H.Gutmann, W.Montavon, P.Rüegg u. D.Zeller
Helv.chim.Acta 40, 1242 (1957)

Aus diesem Betain entsteht über den Vierringübergangszustand (IX) unter Elektronenverschiebung das Olefin (X) und Triphenylphosphinoxid.



Wird zur Carbonylolefinierung ein Ylid der Form (XI) und ein Aldehyd der Form (XII) eingesetzt, so lassen sich unter bestimmten Umständen mit einer guten Ausbeute stereospezifisch cis- bzw. trans-Olefine erhalten.

Der experimentelle Befund, daß schwach nucleophile (resonanzstabilisierte) Phosphorane bevorzugt trans-Olefine geben, während man mit stark nucleophilen (nicht stabilisierten) Phosphoranen bevorzugt cis-Olefine erhält, läßt sich durch folgende Betrachtung erklären.

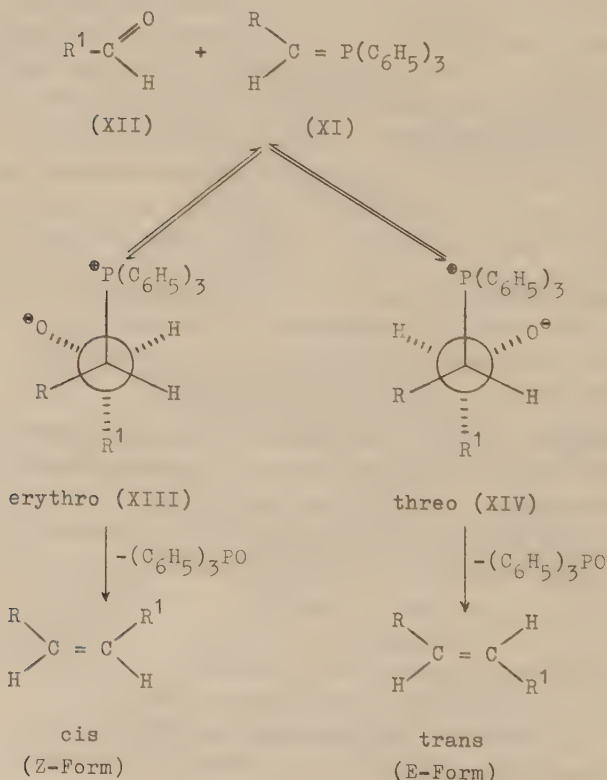
24) R.Greenwald, M.Chaikovsky u. E.J.Corey

J.Am.Chem.Soc. 47, 2002 (1925)

25) G.Wittig u.G.Geißler, Liebigs Ann.Chem. 580, 44 (1953)

26) G.Wittig u. W.Haag, Chem.Ber. 88, 1654 (1955)

Aldehyde (XII) und Ylide (XI) lagern sich in einer im Prinzip reversiblen Reaktion zu den diastereomeren Betainen (XIII) und (XIV) zusammen^{27,28}. Wenn die Reaktion kinetisch kontrolliert abläuft, das heißt die Bildung des Betains ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die anschließende Abspaltung des Olefins verläuft viel rascher, so erhält man in sehr guten Ausbeuten das cis-Olefin, da das erythro-Betain (XIII) rascher gebildet wird.



Ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Carbonylolefinierung jedoch die Abspaltung von Phosphinoxid aus dem Betain, so stellt sich das Gleichgewicht erythrothreo-Betain zugunsten der thermodynamisch stabileren threo-Form (XIV) ein, aus der durch Abspaltung von Phosphinoxid das trans-Olefin entsteht. Da elektronenrückende Substituenten die Ausbildung des Vierringübergangszustandes aus dem Betain durch Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoffatom beschleunigen, verläuft in diesem Fall die Betainbildung langsamer. Umgekehrt kann die Ausbildung des Vierrings zum langsamsten Reaktionsschritt werden, wenn die negative Ladung des Sauerstoffatoms im Betain durch elektronenziehende, resonanzfähige Substituenten stabilisiert wird. Dieser Mechanismus wird dadurch gestützt, daß es gelungen ist die Betainzwischenstufen abzufangen und als Hydrobromide zu isolieren^{20,29}).

1.2) Eigenschaften und Reaktivität der Nitrierungsmittel

1.2.1) Distickstofftetroxid

Die bequemste Darstellung von reinem Stickstoffdioxid erfolgt durch Erhitzen von Bleinitrat. Die entstehenden Gase werden durch eine gekühlte Vorlage geleitet, in der sich das dimere des Stickstoffdioxids als nahezu farbloser kristalliner Stoff abscheidet³⁰⁻³³).



27) A.J.Speziale u. E.Bissing, J.Am.Chem.Soc. 85, 1888 (1963)

28) A.J.Speziale u. K.W.Ratts, J.Org.Chem. 28, 465 (1963)

29) G.Wittig, H.Weigmann u. M.Schlosser,
Chem. Ber. 94, 676 (1961)

Die beiden Oxide Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid existieren in einem stark temperaturabhängigen Gleichgewicht, wobei im festen Zustand das Oxid vollständig als N_2O_4 vorliegt. In der Flüssigkeit tritt in geringem Maße Dissoziation ein. Sie ist beim Gefrierpunkt von $-11,2^{\circ}C$ blaßgelb und enthält 0,01 % paramagnetisches NO_2 . Beim Siedepunkt von $+21,15^{\circ}C$ liegt der Gehalt an Stickstoffdioxid in der nunmehr tief rotbraunen Flüssigkeit bei 0,1 %.

Um die optimalen Reaktionsbedingungen für die Nitrierung der Alkyliden-triphenylphosphorane mit Distickstofftetroxid zu finden, war zunächst die Kenntnis des Verhaltens dieses Nitrierungsmittels gegenüber der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen von Wichtigkeit.

1.2.1.1) Addition von Distickstofftetroxid an die C-C -Doppelbindung

Trotz der zum Teil widersprüchlichen Ergebnisse, die sich aus den in der Literatur beschriebenen, unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Reaktionen ergeben, können für die Addition von Distickstofftetroxid an Olefine im wesentlichen drei wichtige Reaktionswege angegeben werden.

Die radikalische Reaktion 1 und die ionische Reaktion 2 laufen in polaren Lösungsmitteln oder bei höherer Temperatur ohne Lösungsmittel in wechselndem Verhältnis prak-

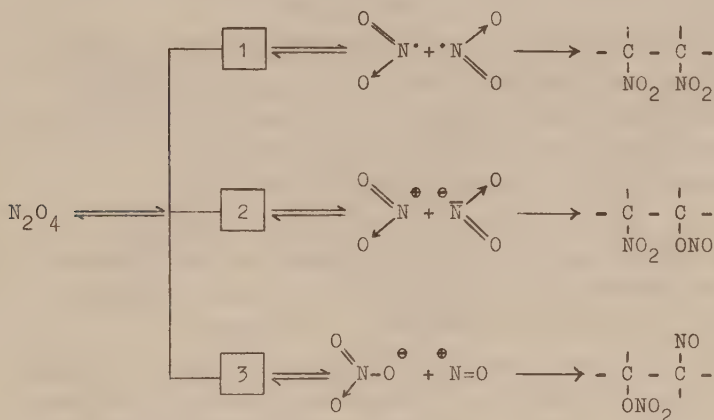
30) M.Bodenstein, Z.Phys.Chem. 100, 68 (1922)

31) A.Klemenc u. J.Rupp, Z.anorg.allg.Chem. 194, 51 (1930)

32) Ph.A.Guye u. G.J.Druginin, J.chim.Phys. 8, 489 (1916)

33) F.E.C.Scheffer u. C.P.Treub,
Z.Phys.Chem. 81, 308 (1913)

tisch immer neben einander ab^{34,35}). Die ebenfalls über Ionen verlaufende Reaktion 3 findet im allgemeinen nur bei tiefen Temperaturen und ohne Lösungsmittel statt^{36,37}).



Der Ablauf der Reaktion von Distickstofftetroxid mit Olefinen wird besonders durch polare Lösungsmittel vom Typ der Dialkyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran und manchen Estern entscheidend beeinflusst. So wird die häufig stark störende oxidative Wirkung dieses Stickstoffoxides weitgehend unterdrückt und die Nitrierung in die gewünschte Richtung, der Entstehung der Dinitroverbindung gelenkt^{38,39}).

34) N. Levy u. C.W. Scaife, J.Chem.Soc. 1946, 1095

35) H. Shechter u. F. Conrad, J.Am.Chem.Soc. 75, 5610 (1953)

36) J.D.S. Goulden u. D.J. Millen, J.Chem.Soc. 1950, 2620

37) C.C. Addison et al. J.Chem.Soc. 1951, 1289, 2837

38) J.A. Crowder, US-Pat. 2.402.315 June 15 (1946)

Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Ausbildung von Äther-Distickstofftetroxid Additionsverbindungen⁴⁰⁻⁴⁴, die kristallisierbar sind und in einigen Fällen sogar unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden können. Die Additionsverbindungen wie z.B.

(Diäthyläther)₂·N₂O₄ oder (Tetrahydrofuran)₂·N₂O₄ enthalten, wie magnetische Messungen ergaben⁴³, auch weit oberhalb ihrer Schmelzpunkte keine ungepaarten Elektronen, wie sie von der elektronischen Struktur des Stickstoffdioxids abgeleitet werden könnten. .

Shechter, Rubin und Sisler⁴³) neigen auf Grund ihrer Raman-spektroskopischen Untersuchungen und den Ergebnissen der magnetischen Messungen zu folgender Auffassung über die Struktur der Additionsverbindungen:

Die beiden Stickstoffatome, die formal positive Ladungen tragen, wirken zusammen als Anziehungspunkt für die Sauerstoffatome der Äther, mit ihren freien Elektronenpaaren. Für die Verbindungen der stöchiometrischen Zusammensetzung N₂O₄·2R₂O nehmen die Autoren die Struktur (XV) an, die allerdings noch durch Röntgenstrukturanalyse zu beweisen ist.

39) N.Levy, C.W.Scaife u. A.E.Wilder-Smith,

J.Chem.Soc. 1948, 52

40) A.E.Wilder-Smith u. C.W.Scaife, Brit.Pat.580.260 (1944)

C.A. 41, 2068 (1947)

41) N.Levy u. C.W.Scaife, J.Chem.Soc. 1946, 1093

42) A.E.Wilder-Smith, C.W.Scaife u. H.Baldock,

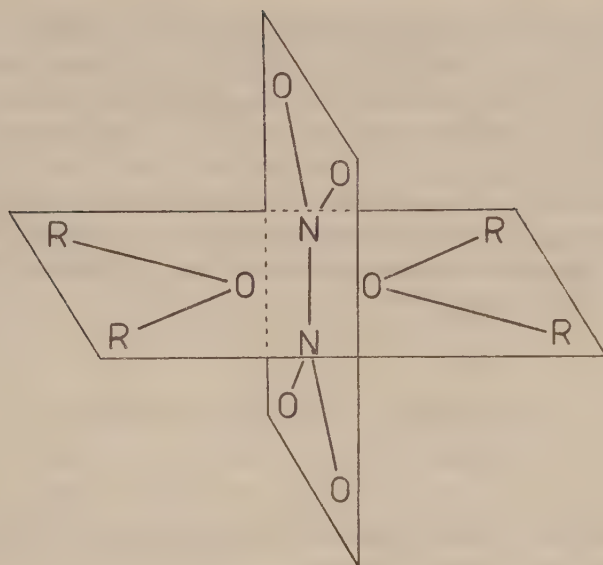
US-Pat. 2.472.550 (1945)

C.A. 43, 6646 (1949)

43) B.Rubin, H.H.Sisler u. H.Shechter,

J.Am.Chem.Soc. 74, 877 (1952)

44) H.Shechter u. F.Conrad, 75, 5610 (1953)



(XV)

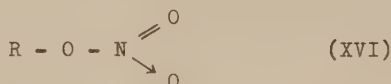
1.2.2) Salpetersäurealkylester

Im Gegensatz zu Distickstofftetroxid sind Salpetersäurealkylester schwache Nitrierungsmittel. Der Anwendungsbereich ist, wie noch gezeigt werden wird, begrenzt. Dafür entfallen die bei den meisten starken Nitrierungsmitteln häufig störenden Nebenreaktionen, wie vor allem die Oxidation.

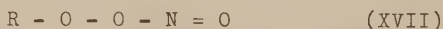
Für die Darstellung der meisten Alkylnitrate gibt es zwei allgemein anwendbare Methoden. Die eine ist die Veresterung von reiner, Stickstoffoxid freier Salpetersäure mit dem entsprechenden Alkohol in Gegenwart eines

Lösungsmittels oder ohne Lösungsmittel^{45,46)}, sowie in Anwesenheit einer weiteren Säure⁴⁷⁻⁴⁹⁾. Die andere Methode ist die Umsetzung eines geeigneten Alkylhalogenids mit Silbernitrat in einem Lösungsmittel⁵⁰⁻⁵⁵⁾ oder ohne Lösungsmittel⁵⁴⁾.

Sowohl Infrarot⁵⁶⁾ und Ultraviolett-spektroskopische⁵⁷⁾ Untersuchungen, als auch Elektronenbeugungsaufnahmen⁵⁸⁾ zeigen, daß den Salpetersäurealkylestern tatsächlich die Nitratersterstruktur (XVI)

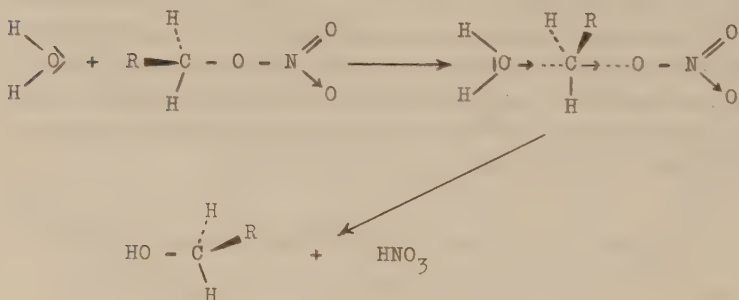


und nicht die in der älteren Literatur häufig diskutierte Peroxidstruktur (XVII) zukommt.



-
- 45) G.R.Lucas u. L.P.Hammet, J.Am.Chem.Soc. 64, 1928 (1942)
 - 46) A.Michael u. G.H.Carlson, J.Am.Chem.Soc. 57, 1268 (1935)
 - 47) R.L.Shriner u. E.A.Parker, J.Am.Chem.Soc. 55, 766 (1933)
 - 48) F.Kaufman, H.J.Cook u. S.M.Davis,
J.Am.Chem.Soc. 74, 4997 (1952)
 - 49) J.E.Lufkin US-Pat. 2.396.330 (1945)
C.A. 40, 3462 (1946)
 - 50) N.Kornblum, N.N.Lichtin, J.T.Patton u. D.C.Iffland,
J.Am.Chem.Soc. 69, 307 (1947)
 - 51) J.W.Baker u. D.M.Easty, J.Chem.Soc. 1952, 1193
 - 52) E.Gand, Bull.Soc.Chim.Fr. 1950, 120
 - 53) J.W.Baker, J.Chem.Soc. 1934, 987
 - 54) K.A.Burke u. F.G.Donnan, J.Chem.Soc. 1904, 565

Dagegen verläuft die hydrolytische Spaltung im neutralen Medium nach einem anderen Mechanismus^{63,64}). Hier findet eine nucleophile Substitution am Kohlenstoffatom statt.

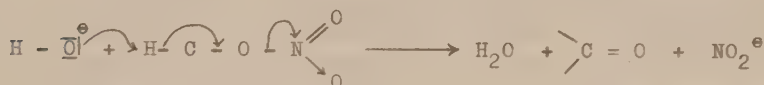


Einen Beweis für diesen Mechanismus liefert der Befund, daß bei der neutralen Hydrolyse eines optisch aktiven Alkylnitrates der Alkohol mit der umgekehrten (invertierten) Konfiguration gebildet wird⁶³). Die entsprechende Hydrolyse von tert.-Butylnitrat verläuft nach S_N1 unter Racemisierung.

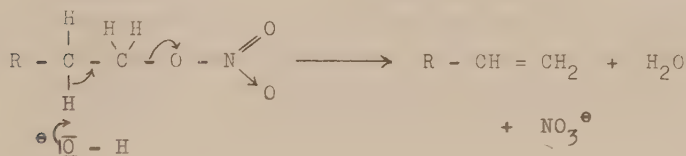
-
- 59) R.Boschan, R.T.Merrow u. R.W.v.Dolah,
Chem. Rev. 55, 498 (1955)
- 60) H.O.Larson, "Formation of the Nitro Group in Aliphatic and Alicyclic Systems" in: H.Feuer "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups" Interscience, I p.310(1969)
- 61) J.W.Baker u. D.M.Easty, Nature 166, 156 (1950)
- 62) J.N.E.Day u. C.K.Ingold, Trans.Faraday Soc.37, 689(1941)
- 63) S.J.Cristol, A.Shadan u. B.Franzus, Abstracts of Papers at 125th Nat.Meeting of the
Am.Chem.Soc. 1954, 2 ON
- 64) J.W.Baker u. D.M.Easty, J.Chem.Soc. 1952, 1208

Neben der Verseifungsreaktion laufen bei der hydrolytischen Zersetzung der Alkylnitrate gleichzeitig zwei weitere Reaktionen ab, die mit der Abspaltung eines Protons aus der α - bzw. β -Position zur Nitratgruppe eingeleitet werden.

Eliminierung eines α -Wasserstoffatoms^{51,65)}



Eliminierung eines β -Wasserstoffatoms^{45,51)}



Während die beiden letztgenannten Hydrolysereaktionen bei Methyl- und Äthylnitrat nur in kaum nachweisbarem Umfang ablaufen, werden sie bei Benzylnitrat im Falle der α -Wasserstoff-Eliminierung und bei tert.-Butylnitrat im Falle der Olefinbildung zu den überwiegend ablaufenden Zersetzungsschritten.

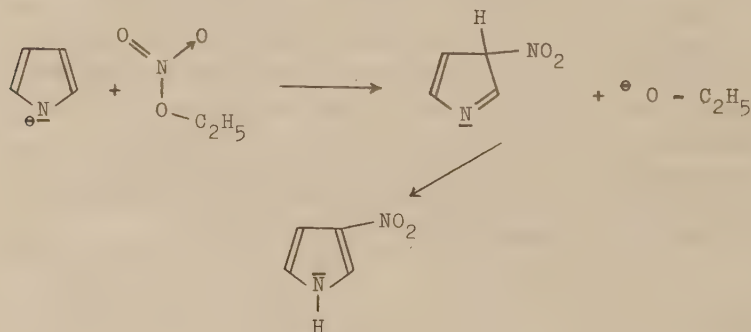
65) P.Klason u. T.Carlson, Arkiv Kemi Min.Geol.3,art.7,1-11
C.A. 2, 3344 (1908)

1.2.2.1.2) Nitrierung mit Salpetersäurealkylestern

Nitrierung aromatischer Systeme:

Die Nitrierung stabiler Aromaten mit Alkylnitratat gelingt nur in konzentrierter Schwefelsäure oder in Gegenwart von Lewis-Säure-Katalysatoren. Dabei wird im ersten Fall ein Nitroniumion frei gesetzt, die Lewis-Säuren erleichtern dagegen, ähnlich wie bei der Friedel-Crafts-Acylierung, den elektrophilen Angriff auf das aromatische System^{66,67)}.

Unter basischen Bedingungen verläuft die Nitrierung des Natriumsalzes von Pyrrol mit Äthylnitrat, wobei man β -Nitropyrrol erhält. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird die Reaktion durch den nucleophilen Angriff des Pyrrol-Anions auf den Salpetersäureäthylester, unter Verdrängung des Äthylat-Anions, eingeleitet. In einem zweiten Reaktionsschritt wandert dann ein Proton aus der β -Stellung an das Stickstoffatom unter Zurückbildung des Pyrrolgerüsts⁶⁸⁾.



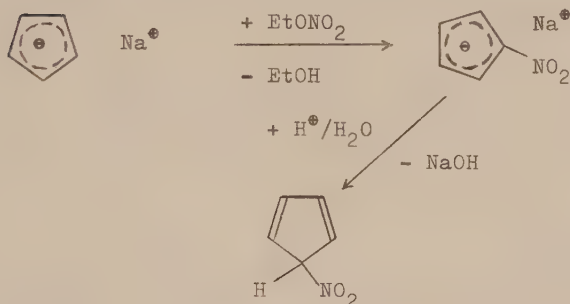
66) E.Bodker, Bull.Soc.Chim.Fr. 4 3, 726 (1908)

67) H.R.Wright u. W.J.Donaldson,

US-Pat. 2.416.974 (March) 4, (1947)

C.A. 41, 3485 (1947)

Nahe verwandt mit dieser Reaktion ist die Nitrierung von Cyclopentadienyl-Natrium mit Äthylnitrat⁶⁹⁾.



Nitrierung von Verbindungen mit aktiven Methylengruppen:

Der wichtigste Anwendungsbereich der Alkylnitrats als Nitrierungsmittel ist die Nitrierung aktiver Methylengruppen in Gegenwart des Äthylat-Anions in organischen Lösungsmitteln. Wenn weniger C-H-acide Verbindungen nitriert werden sollen, so gelingt die Reaktion in Gegenwart von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak⁷⁰⁾. Mit Hilfe der letztgenannten Methode wurde in jüngster Zeit von H. Feuer und Mitarbeitern eine große Anzahl neuer, bis dahin schwer zugänglicher Nitroverbindungen synthetisiert⁷¹⁾.

Der entscheidende Reaktionsschritt bei diesen Nitrierungen ist der nucleophile Angriff des Anions der aktiven Methylengruppe auf das positiviertete Stickstoffatom der

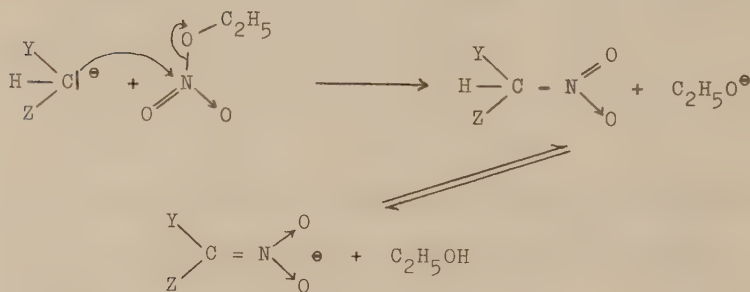
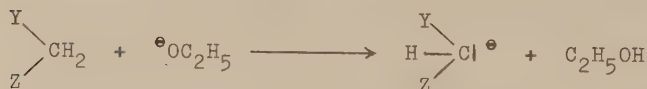
68) A. Angeli u. P. E. Allesandri, Atti accad Lincei [5] 20, 311

69) R. C. Kerber u. M. J. Chick, J. Org. Chem. 32, 1329 (1967)

70) H. Feuer u. B. F. Monter, J. Org. Chem. 34, 991 (1969)

71) H. Feuer u. J. P. Lawrence, J. Org. Chem. 37, 23, 3662 (1972)

Nitratgruppierung. Der eigentlichen Reaktion vorgelagert ist die Bildung des Carbanions aus der C-H-aciden Verbindung mit einer starken Base.



Y stellt dabei eine elektronenziehende Gruppe wie Phenyl, Carbonyl, Sulfonyl etc. dar, während Z entweder ebenfalls elektronenziehend, oder auch ein Alkylrest sein kann. Als erstes abfangbares Reaktionsprodukt erhält man bei diesen im stark alkalischen Medium durchgeführten Reaktionen das entsprechende Nitronat (Salz der Acinitro-Form), aus dem durch Protonierung entweder die freie Nitronsäure oder die Nitroverbindung isoliert werden kann.

1.2.2.1.3) Alkylierung mit Nitratestern

Bei dem Versuch Malonsäuredialkylester und Acetessigsäure=äthylester in stark alkalischem Medium nach der oben be=

schriebenen Methode mit Nitratestern zu nitrieren, verläuft die Reaktion in eine andere Richtung. Man isoliert an Stelle des erwarteten Nitrierungsproduktes das Nitrat-Anion und das durch nucleophile Substitution am α -Kohlenstoffatom des Alkylnitrates entstandene Alkylierungsprodukt⁷²⁾.



Bei dieser Alkylierungsreaktion kann das Nucleophil Bl sowohl ein Carbanion, wie in den beiden genannten Fällen, als auch Ammoniak, ein primäres, sekundäres, tertiäres Amin^{73,74)} oder bestimmte nucleophile Schwefelverbindungen wie Thioharnstoff⁷⁵⁾ und Dialkylsulfide⁷⁶⁾ darstellen.

1.3) Versuche zur Darstellung von α -Nitroalkyl-phosphoniumsalzen und α -Nitroalkylphosphoranen

1.3.1) Umsetzungen von 1-Halogen-1-nitroalkanen mit Triphenylphosphin

Bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit 1-Brom-1-nitroalkanen, die von S.Trippett und D.M.Walker in zwei

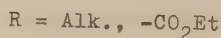
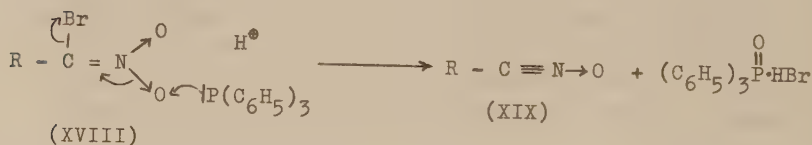
72) J.U.Nef, Liebigs Ann. Chem. 309, 172 (1899)

73) E.Juncadella, Liebigs Ann.Chem. 110, 254 (1859)

74) O.Wallach u. E.Schulze, Chem.Ber. 14, 422 (1881)

Artikeln^{77,78)} beschrieben wird, erhält man nach Angabe der Autoren im allgemeinen Triphenylphosphinoxid, Phosphinoxidhydrobromid und ein Nitril. Als möglichen Mechanismus für den Reaktionsverlauf, der zur Nitrilbildung führt, schlagen sie den folgenden vor.

Triphenylphosphinoxid greift primär am Sauerstoffatom der aci-Form (XVIII) einer geminalen Brom-Nitro-Verbindung an, wobei gleichzeitig ein Bromidion abgespalten wird. Dieser Angriff würde zunächst zu einem Nitriloxid (XIX) führen, das von einem zweiten Molekül Triphenylphosphin nach L.Horner und H.Hoffmann desoxygeniert⁷⁹⁾würde.



Wenn dieser Reaktionsmechanismus richtig ist, muß der zweite Schritt viel rascher erfolgen als der erste, da bei der Umsetzung von 1-Brom-1-nitrooctan mit nur einem Mol Triphenylphosphin nur die Hälfte der Bromnitrover-

75) J.Taylor, J.Chem.Soc. 111, 657 (1917)

76) F.E.Ray u. G.J.Szasz, J.Org.Chem. 8 121 (1943)

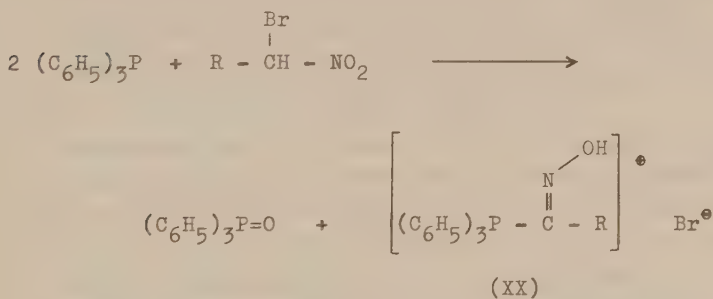
77) S.Trippett u. D.M.Walker, J.Chem.Soc. 1959, 3874

78) S.Trippett u. D.M.Walker, J.Chem.Soc. 1960, 2976

79) L.Horner u. H.Hoffmann, Angew.Chem. 68, 473 (1956)

bindung unter Bildung des Nitrils reagiert. Allerdings erscheint es sehr fraglich ob die Reaktion tatsächlich diesen Verlauf nimmt, da es den Autoren bei einem ähnlichen Versuch mit Bromnitrophenylmethan nicht gelungen ist auch nur eine Spur des relativ stabilen Benzonitriloxids abzufangen.

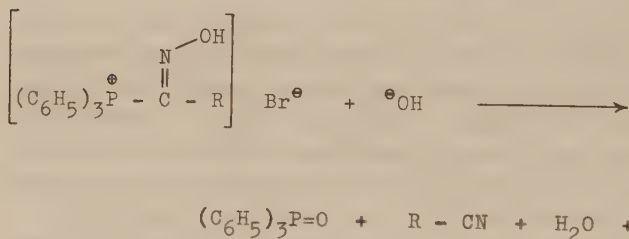
Wurde 1-Brom-1-nitroäthan und Bromnitromethan mit Triphenylphosphin umgesetzt, so entstanden im ersten Fall neben dem Acetonitril 20 % eines Salzes und im zweiten Fall ausschließlich ein Salz. Trippett und Walker hielten die entstandenen Salze zunächst für die entsprechenden α -Nitroalkylphosphoniumbromide^{77,78}). Bei einer erneuten Untersuchung in einer später erschienenen Arbeit⁸⁰) stellte sich jedoch heraus, daß es sich bei den Salzen um α -Hydroxyiminoalkylphosphoniumbromide handelte, die nach der folgenden Reaktionsgleichung entstanden waren:



Auf diesem Wege gibt Bromnitromethan mit zwei Mol Triphenylphosphin in Benzol unterhalb +5°C Phosphinoxid und das Salz (XX), wobei R = H. Ohne Kühlung wird kein Salz erhalten.

80) S.Trippett, B.J.Walker u. H.Hoffmann,
J.Chem.Soc. 1965, 7140

Die alkalische Hydrolyse der α -Hydroxy-iminoalkylphosphoniumbromide führt zu Triphenylphosphinoxid und dem Nitril.



Da Nitroalkane nicht mit Triphenylphosphin reagieren, kann angenommen werden, daß zumindest die Bildung der Salze über α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumbromide verläuft, aus denen sich Triphenylphosphinoxid abspaltet und mit einem zweiten Mol Triphenylphosphin dann die α -Hydroxy-iminoalkylphosphoniumsalze entstehen.

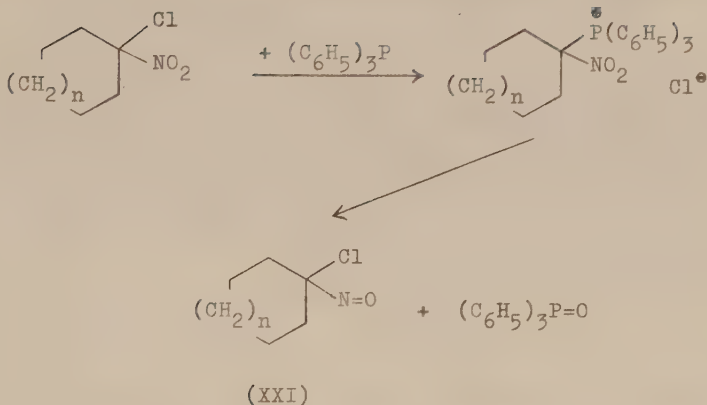
Ähnlich lassen sich auch die Ergebnisse aus Umsetzungen von 1-Halogen-1-nitro-cycloalkanen mit Triphenylphosphin interpretieren, wobei die Autoren selbst allerdings einen etwas anderen Mechanismus vorschlagen⁸¹⁾.

Das primär gebildete α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumsalz ist instabil und lagert sich unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid in das 1-Halogen-1-nitrosocycloalkan (XXI) um, was mit den experimentellen Befunden aus den Umsetzungen von Triphenylphosphinalkylenen mit Nitrylchlorid⁸²⁾ übereinstimmt.

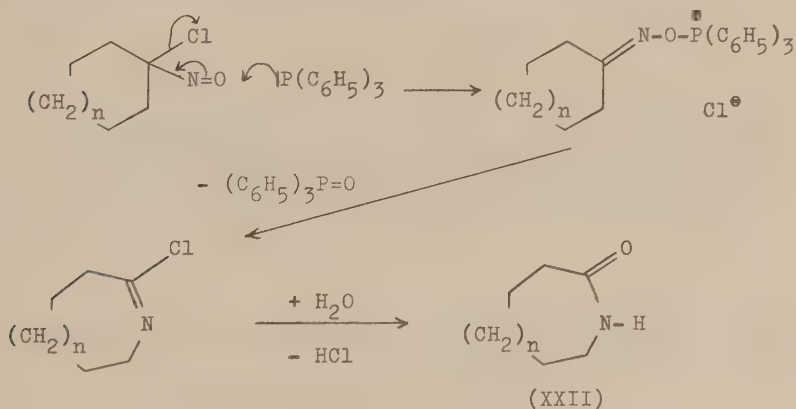
81) Masaji Ohno u. Norio Kawabe,

Tetrahedron Lett. 33, 3935 (1966)

82) Diplomarbeit W.Kamberger, Univ.Erlangen-Nürnberg 1971



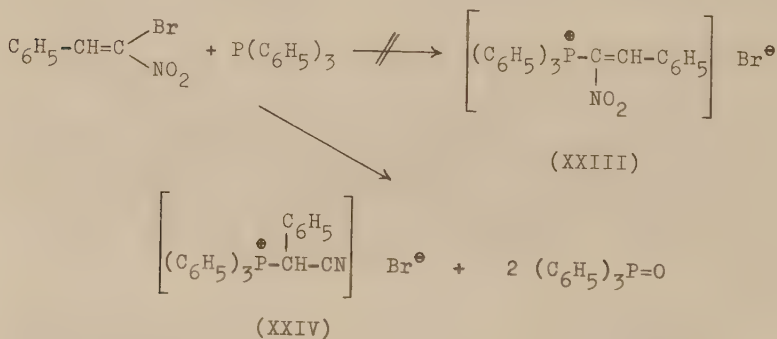
Die geminale Chlornitrosoverbindung (XXI) reagiert dann mit einem weiteren Mol Triphenylphosphin in bekannter⁸³⁾ Weise weiter, wobei sich nach Behandlung des Reaktionsgemisches mit verdünnter Salzsäure unter Beckmann-Umlagerung schließlich das Lactam (XXII) bildet.



83) M. Ohno u. J. Sakai, Tetrahedron Lett. 1965, 4541

1.3.2) Umsetzungen von 1-Brom-1-nitro-alkenen mit Triphenylphosphin

Bei dem Versuch das bislang unbekannte α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumsalz (XXIII) durch eine Additions-Eliminierungsreaktion darzustellen, fanden Delvin und Walker⁸⁴⁾, daß bei der Umsetzung von β -Bromnitrostyrol mit Triphenylphosphin α -Cyanobenzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (XXIV) entsteht und kein α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumsalz erhalten wird.



Auch bei der Reaktion verschiedener anders substituierter β -Brom- β -nitrostyrole mit Triphenylphosphin konnten Delvin und Walker⁸⁵⁾ kein α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumsalz isolieren.

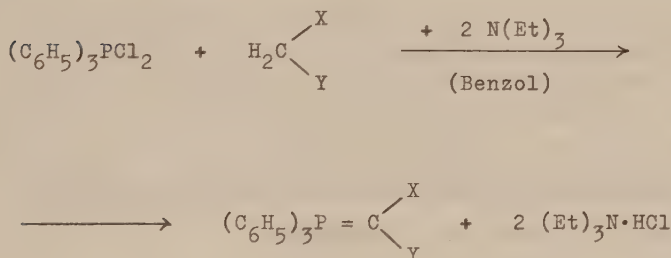
84) C.J.Delvin u. B.J.Walker, Chem.Comm. 1970, 917

85) C.J.Delvin u. B.J.Walker,

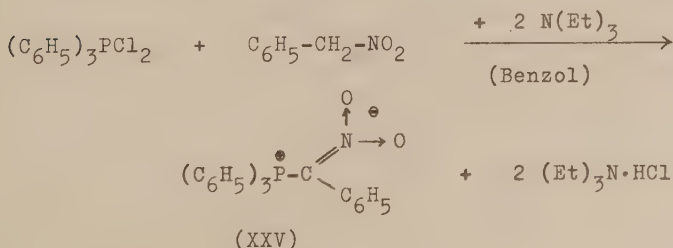
Tetrahedron Lett. 19, 1593 (1971)

1.3.3) Versuch ein α -Nitro-alkyiden-triphenylphospho-
ran auf direktem Weg herzustellen

Im Laufe der Darstellung verschiedener stabiler Triphenylphosphinalkylene aus Triphenylphosphindichlorid und aktiven Methylenverbindungen in Gegenwart von Triäthylamin, in Benzol als Lösungsmittel, die nach folgendem Schema verläuft,

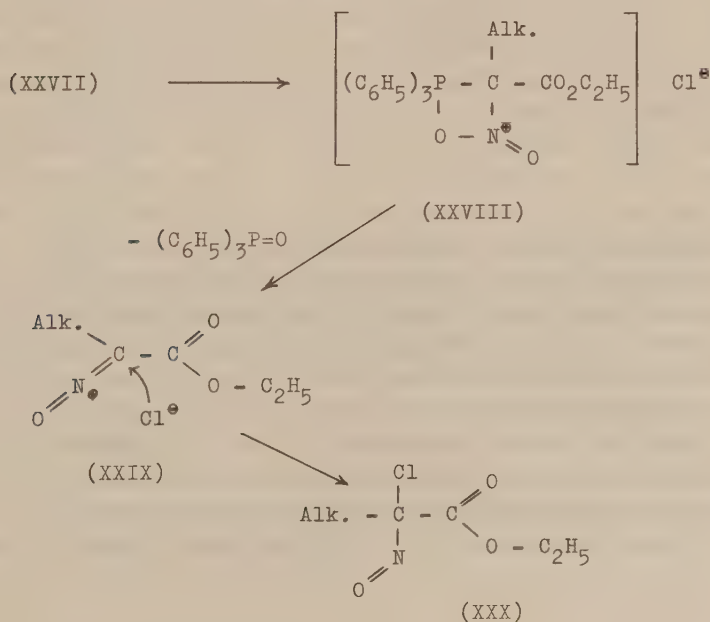


konnten L.Horner und H.Oediger⁴⁾ bei Verwendung von Phenyl-nitromethan als Methylenkomponente, nicht das gewünschte Phosphoran nachweisen. Statt dessen isolierten sie neben einem Öl unbekannter Zusammensetzung Triphenylphosphin-oxid und wenig Benzonitril. Die Tatsache, daß bei Anwesenheit von zusätzlichem Triphenylphosphin die Ausbeute an Benzonitril erheblich gesteigert werden konnte, macht es wahrscheinlich, daß das erwartete Phosphoran (XXV) tatsächlich als Zwischenstufe auftritt.

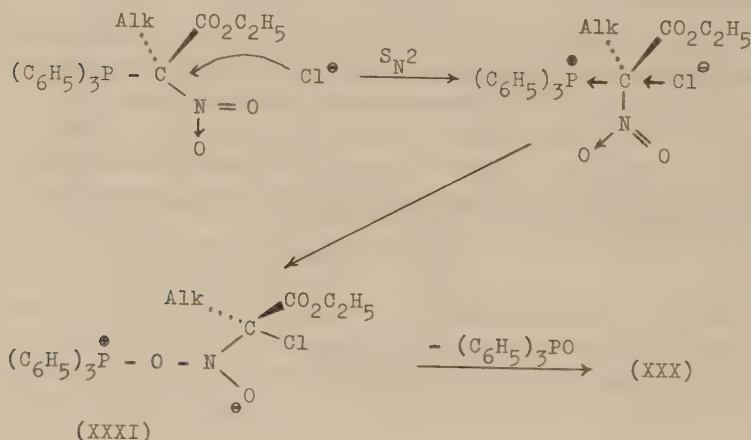


Offensichtlich ist dieses α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumchlorid jedoch außerordentlich instabil, da es bereits bei der tiefen Temperatur zerfällt und die 2-Chlor-2-nitroso-carbonsäureester in ihrer monomeren Form entstehen. Das Auftreten der monomeren Nitrosoverbindungen während der Reaktion kann anhand der intensiven blaugrünen Färbung der Reaktionslösung erkannt werden. Läßt man das Reaktionsgemisch einige Zeit stehen, so verschwindet die Farbe wieder, da die Nitrosoverbindungen dimerisieren⁸²⁾.

Den Zerfall des α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumchlorides kann man sich so vorstellen, daß unter vorübergehender Ausbildung einer Vierringverbindung (XXVIII), ähnlich wie bei der Wittig-Reaktion Triphenylphosphinoxid abgespalten wird. Das Chloridion würde sich anschließend mit dem Kation (XXIX) zum 2-Chlor-2-nitroso-carbonsäureester (XXX) vereinigen.



Wahrscheinlicher ist jedoch eine Synchronreaktion, bei der das Chloridion als Nucleophil an dem α -Kohlenstoffatom des Salzes (XXVII) angreift, das durch drei elektronenziehende Gruppen ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}$ und NO_2) stark positiviert ist. Gleichzeitig mit der Annäherung des Chloridions wird dann die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung gelöst und es spaltet sich über den Übergangszustand (XXXI) Triphenylphosphinoxid ab.



Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bislang kein α -Nitroalkylphosphoniumsalz beschrieben wurde. Erklärbar ist dieser Befund mit der starken elektronenziehenden Wirkung der Triphenylphosphingruppe mit positiver Ladung am Phosphor und der Nitrogruppe. Das an Elektronen verarmte α -Kohlenstoffatom wird deshalb von nucleophilen Gruppen außerordentlich leicht angegriffen. Darüber hinaus sind bisher auch alle Versuche gescheitert ein α -Nitro-alkylidenphosphoran darzustellen.

2) EIGENE ARBEITEN

2.1) Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Distickstofftetroxid

2.1.1) Allgemeines zur Methodik

Wie in Abschnitt 1.2.1.1) ausführlich dargestellt, wird die Nitrierungsreaktion mit Distickstofftetroxid in polaren Lösungsmitteln vom Typ der Äther positiv beeinflusst. Im Hinblick auf die Löslichkeit der Phosphorane und die Einfachheit der Entfernung aus dem Reaktionsgemisch, wurde für sämtliche Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit Distickstofftetroxid absolutes Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gewählt. In den Fällen, in denen luftempfindliche Phosphorane zur Umsetzung gelangten, sowie in den Fällen, in denen eine Zersetzung der Reaktionsprodukte durch Luftfeuchtigkeit zu befürchten war, wurden die Reaktionen unter Stickstoffschutz durchgeführt. Wegen der hohen Reaktivität des Nitrierungsmittels, wurde für die Umsetzungen stets eine möglichst niedrige Reaktionstemperatur gewählt, um Nebenreaktionen so weit wie möglich zu unterdrücken. Beim anschließenden Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurden in vielen Fällen verschiedene Färbungen durchlaufen, die wahrscheinlich auf nicht isolierbare Zwischenprodukte zurückzuführen sind.

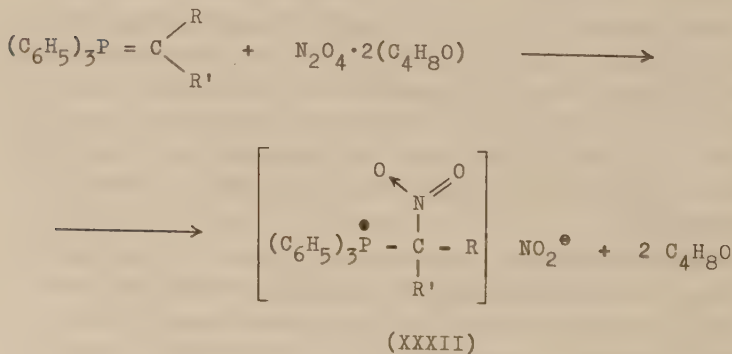
Bei vielen Reaktionen war es wichtig ständig einen Überschuß an Phosphinalkylen zu haben, damit stets basisches Medium gewährleistet war. Bei diesen Umsetzungen wurde die entsprechende Menge an Distickstofftetroxid, gelöst

in absolutem Tetrahydrofuran, zur Lösung bzw. teilweisen Suspension der Phosphorane in absolutem Tetrahydrofuran unter kräftigem Rühren zugetropft. Sollten Nebenreaktionen durch Angriff des Ylides auf das Primärprodukt ausgeschlossen werden, so erfolgte die Umsetzung in umgekehrter Weise.

2.1.2) Umsetzungen, bei denen Nitrierung am α -Kohlenstoffatom eintritt

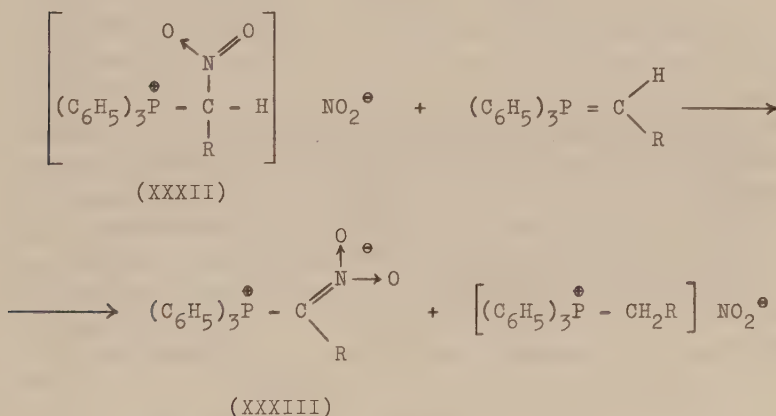
Aus den in Abschnitt 1.3) zitierten Veröffentlichungen, sowie aus den Ergebnissen der Diplomarbeit ergab sich, daß α -Nitro-alkylphosphoniumsalze, falls überhaupt existent, sehr instabile Verbindungen darstellen müssen. Auf der Suche nach einem weiteren Syntheseweg zu dieser Verbindungsklasse, bzw. deren Folgeprodukten, wurden Alkyliden-triphenylphosphorane mit Distickstofftetroxid zur Reaktion gebracht.

Dabei war für den ersten Reaktionsschritt eine Anlagerung des Nitryl-Kations an die Ylidbindung nach folgender Reaktionsgleichung zu erwarten:



Die Stabilität des Phosphoniumnitrites (XXXII) und seine Sekundärreaktionen hängen stark von der Beschaffenheit der Substituenten R und R' am α -Kohlenstoffatom ab.

Ist einer der beiden Substituenten R bzw. R' ein Wasserstoffatom, so erhält dieses durch Anlagerung des Nitrylkations einen stark sauren Charakter und sollte in den Fällen, in denen das Phosphoran im Überschuß vorlag, unter Umylidierung⁸⁶⁻⁸⁸⁾ entfernt werden.



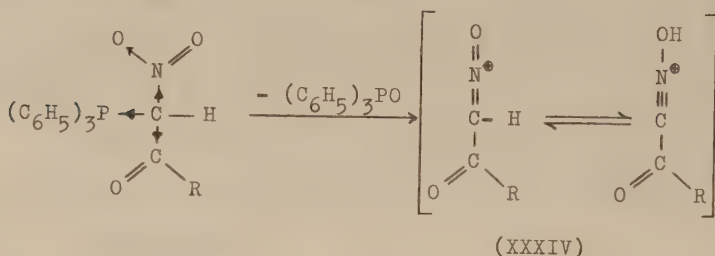
Da das α -Nitro-alkylidenphosphoran (XXXIII) jedoch in keinem Fall isolierbar war, ist nicht zu entscheiden, ob dieser Reaktionsmechanismus tatsächlich zutrifft. Besonders bei Einsatz von Phosphoranen, in denen auch der Substituent R stark Elektronen anzieht, dürfte das Phosphoniumsalz (XXXII) bereits so instabil sein, daß es

86) H.J.Bestmann, Tetrahedron Lett. 1960, 4, 7

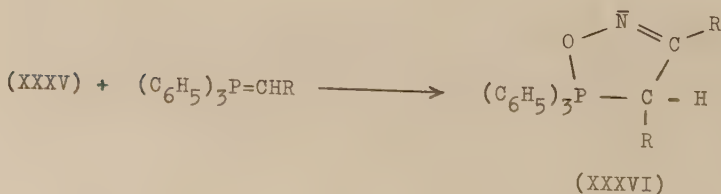
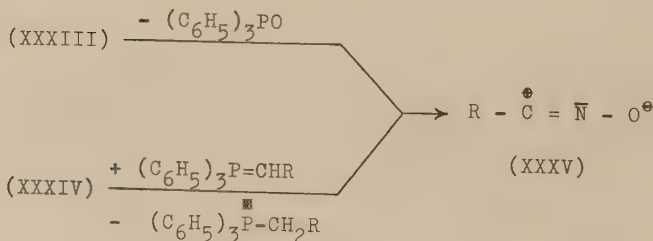
87) H.J.Bestmann u. B.Arnason, Tetrahedron Lett. 1961, 455

88) H.J.Bestmann u. B.Arnason, Chem.Ber. 95, 1513 (1962)

unmittelbar nach seiner Entstehung unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid zerfällt.



Das Kation (XXXIV) reagiert anschließend je nach Beschaffenheit des eingesetzten Ylides weiter. Dabei wäre zu erwarten, daß aus dem Kation (XXXIV) durch Abspaltung eines Protons oder aus dem α -Nitro-alkylidenphosphoran (XXXIII) durch Abspaltung von Triphenylphosphinoxid ein Nitriloxid (XXXV) entsteht. Dieses sollte nach einer von Bestmann und Kunstmann⁸⁹⁾ gefundenen Reaktion mit dem im Überschuß vorliegenden Phosphinalkylen weiterreagieren.



Bei der Umsetzung von Yliden, in denen eine elektronenschiebende Alkylgruppe R am α -Kohlenstoffatom sitzt, ist das 1:1 Addukt (XXXVI) isolierbar. Ist R eine elektronenziehende Gruppe, so zerfällt (XXXVI) unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid, wobei in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Substituenten R und des eingesetzten Nitriloxides in überschaubarer Reaktionsweise ein Azirin, ein Ketenimin, eine Nitroso- bzw. Isonitrosoverbindung oder deren Folgeprodukte gebildet werden.

Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnte jedoch in keinem Falle ein Produkt erhalten werden, das auf das intermediäre Auftreten eines Nitriloxides schließen ließe.

Ist in dem primär gebildeten α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumsalz (XXXII) kein Proton an das α -Kohlenstoffatom gebunden, so ist die Bildung eines Nitriloxides unmöglich. Trotzdem konnte auch in diesem Fall selbst durch Einsetzen von Alkylenphosphoranen mit den verschiedensten Substituenten R und R' kein Phosphoniumsalz (XXXII) erhalten werden.

Für die Nitrierung von α,α -disubstituierten Methylen-triphenylphosphoranen mit Distickstofftetroxid lassen sich die folgenden Fälle unterscheiden:

1. Sind beide Reste R und R' elektronenziehend, so reagieren diese Phosphorane unter den Reaktionsbedingungen entweder überhaupt nicht mehr mit Distickstofftetroxid, oder der Angriff erfolgt nicht am α -Kohlenstoffatom, sondern an einem der Substituenten R bzw. R'.
2. Ist ein Rest elektronenziehend, der andere elektronendrückend, so kann das Phosphoniumsalz (XXXII) auf Grund der isolierten Reaktionsprodukte als

Zwischenprodukt angenommen werden. Es ist jedoch nicht isolierbar und dürfte unmittelbar nach seiner Entstehung unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid wieder zerfallen.

3. Sind beide Reste R elektronendrückende Alkylgruppen, so läßt sich nur das zum eingesetzten Phosphoran korrespondierende Phosphoniumnitrit (-nitrat) isolieren.

Es darf in diesem Zusammenhang nicht unerwähnt bleiben, daß statt des erwarteten Nitrit-Anions in den isolierten Phosphoniumsalzen in vielen Fällen fast ausschließlich das Nitration neben wenig Nitrit enthalten war. Dieser Befund läßt sich mit der leichten Oxidierbarkeit des Nitrit-Anions erklären. Oxidationsmittel ist dabei das Distickstofftetroxid. Weitere Mechanismen für die Entstehung des Nitrations bei der Bildung von Nitrilen aus verschiedenen Phosphinalkylenen und Distickstofftetroxid sowie bei der Nitrierung an der α -ständigen Phenylgruppe, werden bei den entsprechenden Umsetzungen diskutiert.

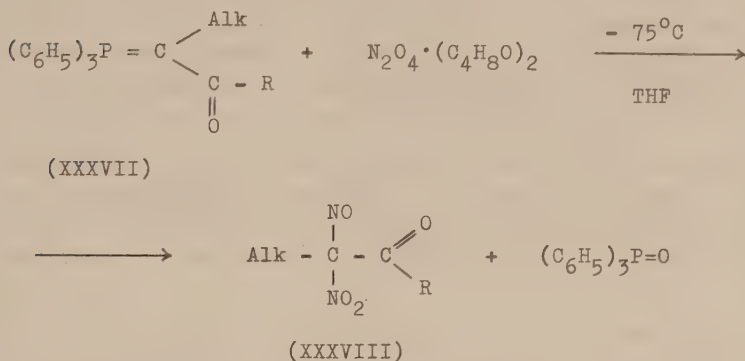
Die isolierten Phosphoniumnitrate waren identisch mit den durch Parallelsynthese aus Phosphoniumhalogenid und Silbernitrat in wässriger Lösung dargestellten Salzen. Darüber hinaus lassen sich die Phosphoniumnitrate anhand der starken, charakteristischen Bande im Infrarot-Spektrum bei $1350-1380\text{ cm}^{-1}$ und die Phosphoniumnitrite an ihrer Bande bei $1230-1250\text{ cm}^{-1}$ leicht erkennen.

2.1.2.1) Umsetzungen, die primär zu geminalen Nitro-Nitroso-Verbindungen führen

2.1.2.1.1) Bildung von Pseudonitrolen

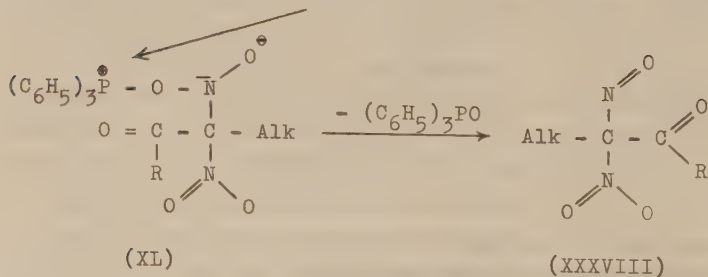
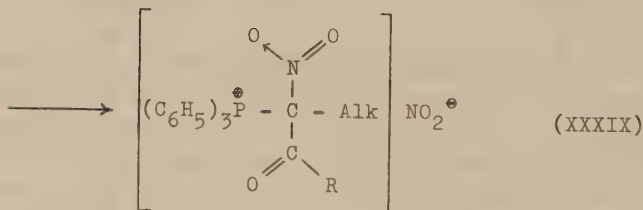
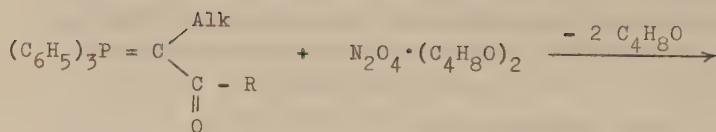
Setzt man Triphenylphosphinalkylene der allgemeinen Struktur (XXXVII), die am α -Kohlenstoffatom kein Proton besitzen,

und die über eine Carbonylgruppe resonanzstabilisiert sind, mit Distickstofftetroxid in absolutem Tetrahydrofuran bei -75°C um, so bilden sich Pseudonitrole der Form (XXXVIII) und Triphenylphosphinoxid.



Die Reaktion ist mit der Bildung von 2-Chlor-2-nitroso-carbonsäureestern aus Triphenylphosphin-[1-alkyl-carb-alkoxy]-methylenen und Nitrylchlorid in Toluol bei tiefen Temperaturen⁸²⁾ nahe verwandt.

Der Mechanismus der Reaktion kann hier analog der Chlor-nitrierung formuliert werden. Dabei lagert sich zunächst ein Nitroniumion an das α -Kohlenstoffatom an. In dem entstehenden Phosphoniumsalz (XXXIX) verdrängt dann das Nitrit-Anion als Nucleophil den Triphenylphosphinrest, wobei sich über das Zwischenprodukt (XL), unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid das Pseudonitrol (XLI) bildet.



Die so dargestellten Pseudonitrole geben alle die Liebermann-Nitrosoreaktion⁹⁰⁻⁹³⁾.

90) C.Liebermann, Chem.Ber. 3, 152, 457 (1870)

91) C.Liebermann, Chem.Ber. 7, 247, 287, 806, 1098 (1874)

92) F.Feige, V.Anger u. O.Frehden,

Mikrochem. 15, 181 (1934)

93) G.J.Varag u. E.Lukevic,

Z. obsch. Chim. 26, 1400 (1956)

2-Nitro-2-nitroso-carbonsäureester

Läßt man zu einer Lösung von Triphenylphosphin-[1-methyl-carbäthoxy]-methylen in absolutem Tetrahydrofuran eine Lösung von Distickstofftetroxid in dem gleichen Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei -75°C unter kräftigem Rühren langsam zutropfen, so entsteht eine blaugrün gefärbte Lösung. Durch Destillation bei 18Torr und 60°C gewinnt man daraus das 2-Nitro-2-nitroso-äthylpropionat als tiefblaues Öl in einer Ausbeute von 20 %.

Das auf gleiche Weise aus Triphenylphosphin-[1-äthyl-carbäthoxy]-methylen und Distickstofftetroxid dargestellte 2-Nitro-2-nitroso-äthylbutyrat fällt bei der Destillation bei 16Torr und 60°C in einer Ausbeute von 15 % an.

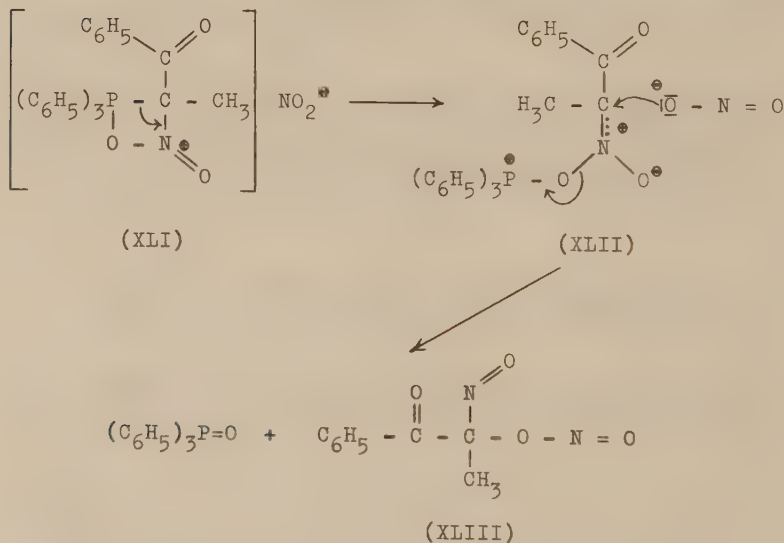
Die geringen Ausbeuten sind größten Teils auf die hohe Flüchtigkeit der Pseudonitrole mit Lösungsmitteldämpfen zurückzuführen. Die Siedepunkte erstrecken sich in beiden Fällen über einen Temperaturbereich von mehreren $^{\circ}\text{C}$.

Umsetzung von Triphenylphosphin-[1-methyl-benzoyl]-methylen mit Distickstofftetroxid

Läßt man Triphenylphosphin-[1-methyl-benzoyl]-methylen wie oben beschrieben im Molverhältnis 1:1 mit Distickstofftetroxid reagieren, so ist kein entsprechendes Pseudonitrol zu isolieren. Man erhält hier zunächst zwar ebenfalls eine grüne Reaktionslösung, aus der sich jedoch bei der Aufarbeitung nur das 1-Phenyl-propandion-(β .2) isolieren läßt. Es fällt bei der Destillation der Reaktionslösung in einer Ausbeute von 10 % an.

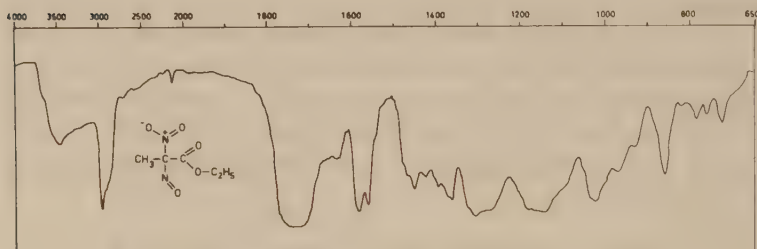
Eine mögliche Erklärung weshalb hier kein Pseudonitrol isolierbar ist, geht von dem primär gebildeten α -Nitrophosphoniumsalz aus. Bei der Bildung der 2-Chlor-

2-nitroso-carbonsäureester und der 2-Nitro-2-nitroso-carbonsäureester wird die Triphenylphosphingruppe im primär gebildeten Phosphoniumsalz (XXXIX) wahrscheinlich nach einem S_N2 -Mechanismus vom α -Kohlenstoffatom verdrängt, wobei das Nitrition über das stärker nucleophile Stickstoffatom angreift. Dagegen scheint sich hier das Kation im Phosphoniumsalz (XLI) durch Umlagerung der Triphenylphosphingruppe noch vor Angriff des Nucleophils zu stabilisieren. Das könnte zu einem S_N1 ähnlichen Reaktionsverlauf führen, in dem das Nitrition das Kation über das Sauerstoffatom angreift (Kornblumsche Regel).



Erklärbar ist dieses Reaktionsverhalten mit der elektronenziehenden Wirkung der Benzoylgruppe, die weit stärker ist als die der Estergruppe. Die Positivierung des

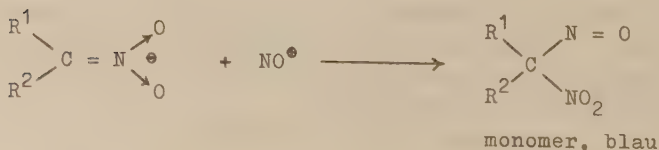
Stellvertretend für die beiden dargestellten Pseudonitrole soll hier nur das Infrarot-Spektrum des 2-Nitro-2-nitroso-propionsäureäthylesters kurz diskutiert werden.



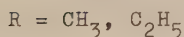
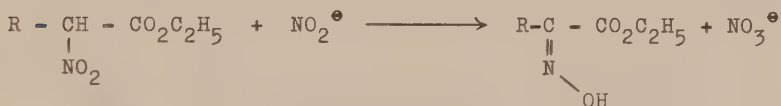
IR-Spektrum des 2-Nitro-2-nitroso-propionsäureäthylesters

Die CO-Valenzschwingung absorbiert bei $1730 - 1750 \text{ cm}^{-1}$. Die Bande bei 1585 cm^{-1} ist der asymmetrischen NO_2 -Valenzschwingung und die Bande bei 1565 cm^{-1} ist der NO-Valenzschwingung der Nitrosogruppe zuzuordnen. Die symmetrische NO_2 -Valenzschwingung erzeugt eine Absorptionsbande bei 1350 cm^{-1} .

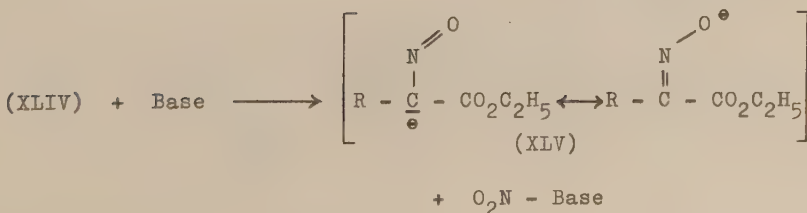
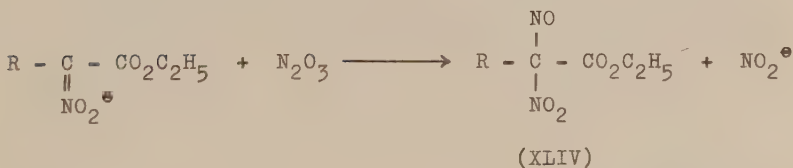
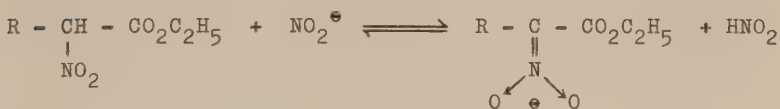
Unter den verschiedenen bekannten Verfahren Pseudonitrole darzustellen, ist der Weg über die Umsetzung der Natriumsalze der entsprechenden Nitronsäuren mit Natriumnitrit und verdünnten Mineralsäuren der bekannteste.



Kornblum und Eicher¹⁰¹⁾ versuchten auf diesem Weg 2-Nitro-2-nitroso-carbonsäureester darzustellen. Sie konnten im Falle des Propionsäureesters und des Buttersäureesters jedoch nur die entsprechenden α -Oximinocarbonsäureester isolieren. Daneben hatte sich das Nitration gebildet.



Für den Verlauf der Reaktion nehmen sie dabei folgende Schritte an:



Zunächst spaltet der α -Nitrocarbonsäureester in Gegenwart des basischen Nitrits sein relativ saures α -Proton ab, wobei ein beträchtlicher Anteil an salpetriger Säure entsteht. Die Nitrosierung durch das aus der instabilen salpetrigen Säure gebildete Distickstofftrioxid führt zunächst zum Pseudonitrol (XLIV). In Gegenwart einer Lewisbase spaltet diese Verbindung unter Bildung des α -Oximinocarbonsäureanions (XLV) das Nitroniumion ab. Wirkt in diesem Prozeß das Nitrit als Base, so bildet sich Distickstofftetroxid. Übernimmt ein Wassermolekül die basische Funktion, so erhält man Salpetersäure.

Wurde Nitroessigsäure in die Reaktion eingesetzt, so erhielten Kornblum und Eicher eine Lösung, aus der unter Verfärbung CO_2 , NO und N_2 austraten. Das Pseudonitrol ist hier offensichtlich so instabil, daß die oben diskutierte Reaktion nicht stattfinden kann. Das gleiche Verhalten, wie das der Anionen von α -Nitro-carbonsäureestern gegenüber Natriumnitrit und verdünnten Mineralsäuren fand van Peski¹⁰²⁾ beim Natriumsalz des Phenylnitroacetamids. Schließt man bei der Darstellung der 2-Nitro-2-nitroso-carbonsäureester den nucleophilen Angriff aus, so können diese unzersetzt isoliert werden.

Kissinger und Ungnade¹⁰³⁾ beschreiben eine Methode, bei der die Pseudonitrole durch Oxidation des α -Oximino-propionsäureesters und des α -Oximinobuttersäureesters mit reiner Salpetersäure in Gegenwart von Ammoniumnitrat ohne Lösungsmittel

101) N.Kornblum u. J.H.Eicher,

J.Am.Chem.Soc. 78, 1494 (1956)

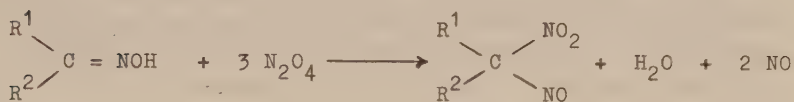
102) A.J.van Peski, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 41, 687 (1922)

103) L.W.Kissinger u. H.E.Ungnade,

J.Org.Chem. 23, 1794 (1958)



oder mit Distickstofftetroxid in Äther



in guter Ausbeute zu erhalten sind.

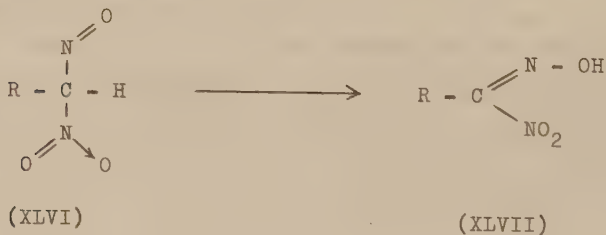
Die spektroskopischen Daten der von Kissinger und Ungnade dargestellten 2-Nitro-2-nitroso-carbonsäureester und der entsprechenden, durch Nitrierung von Phosphinalkylenen mit Distickstofftetroxid erhaltenen Produkte sind identisch. Die Verbindungen fallen bei der Destillation als blaue Öle an, die sich in der Kälte unter Dimerisierung entfärben. Sie sind empfindlich gegen Licht und Wärme, können jedoch im Kühlschrank bei 0°C einige Tage ohne nennenswerte Zersetzung aufbewahrt werden. In Gegenwart von Sauerstoff oder überschüssigem Distickstofftetroxid werden die Pseudonitrole zu den geminalen Dinitroverbindungen oxidiert.

Bei Zugabe einer Lösung von Triphenylphosphin-[1-methyl-carbäthoxy]-methylen zu einer Lösung von N_2O_4 in absolutem Tetrahydrofuran bei -45°C erhält man neben dem Pseudonitrol den 2.2-Dinitropropionsäureäthylester in einer Ausbeute von 8 % als gelbes Öl mit einem Siedepunkt von 95-100°C bei 0,4 Torr. Die Verbindung ist nach den physikalischen und spektroskopischen Daten mit der von Kissinger und Ungnade¹⁰³⁾ durch Oxidation des

Pseudonitrols mit Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln dargestellten entsprechenden Dinitroverbindungen identisch.

2.1.2.1.2) Bildung von Nitrolsäuren

Bekanntlich isomerisieren Pseudonitrole der allgemeinen Struktur (XLVI), bei denen neben der Nitro- und der Nitroso= gruppe noch ein Wasserstoffatom am gleichen Kohlenstoffatom sitzt, je nach Beschaffenheit des Restes R, von selbst oder durch basische Katalyse zur Nitrolsäure (XLVII).

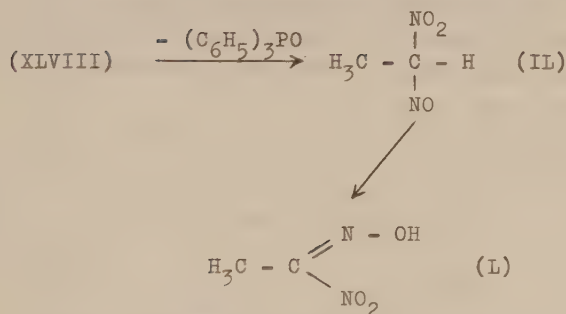
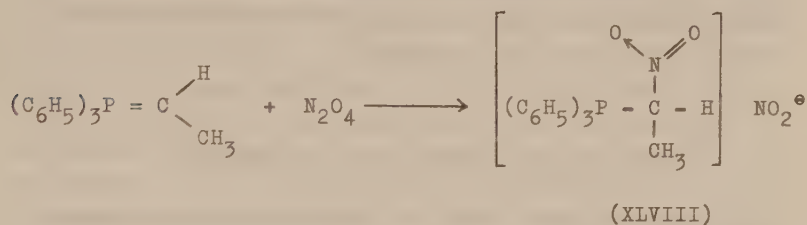


Aus diesem Grund war es von Interesse herauszufinden, ob bei der Umsetzung von Äthyliden-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid die entsprechende Nitrolsäure erhalten werden kann.

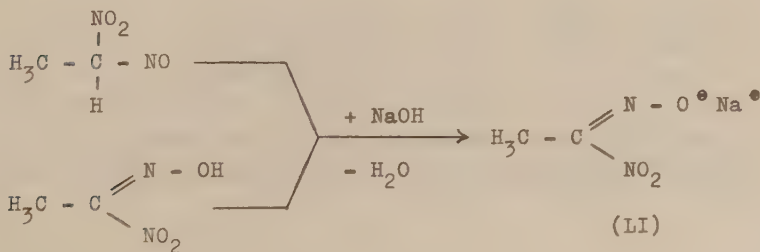
Läßt man eine Lösung von Äthyliden-triphenylphosphoran in absolutem Tetrahydrofuran bei -45°C zu einer Lösung von Distickstofftetroxid in absolutem Tetrahydrofuran zutropfen, so erhält man nach Ausschütteln der Reaktionslösung mit 2N Natronlauge eine blutrote wässrige Lösung des Natriumsalzes der Äthylnitrolsäure (L).

Für den Reaktionsmechanismus kann man wie in Abschnitt 1.2.1.1. diskutiert annehmen, daß sich über das

Phosphoniumsalz (XLVIII) zunächst das Pseudonitrol (II) unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid bildet.



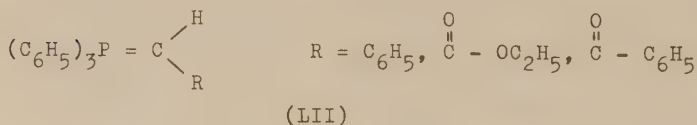
Diese Verbindung isomerisiert sich bei Raumtemperatur langsam von selbst zur thermodynamisch stabileren Äthylnitrolsäure (L). Beim Ausschütteln mit wässriger Lauge bildet sich sowohl aus dem Pseudonitrol als auch aus der Nitrolsäure das Natriumsalz (LI).



Zur Isolierung der freien Nitrolsäure wurde die rote, alkalische Lösung mit Äther überschichtet und mit Salzsäure bis zum Farbumschlag nach gelb versetzt. Aus der ätherischen Phase läßt sich die Äthylnitrolsäure in einer Ausbeute von 40 % gewinnen.

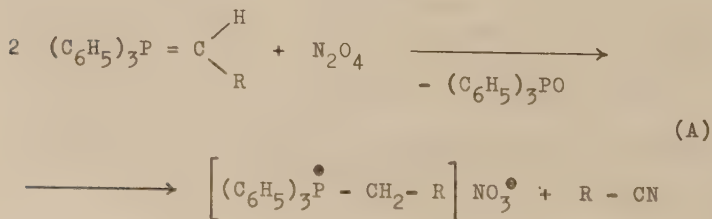
2.1.2.2) Umsetzungen, die zu Nitrilen führen

Völlig anders als im Falle des Äthyliden-triphenylphosphorans verläuft die Reaktion mit Distickstofftetroxid, wenn Phosphorane der allgemeinen Struktur (LII) zur Nitrierung eingesetzt werden, die einen Rest R besitzen, der durch Resonanz die negative Ladung am α -Kohlenstoffatom stabilisieren kann.



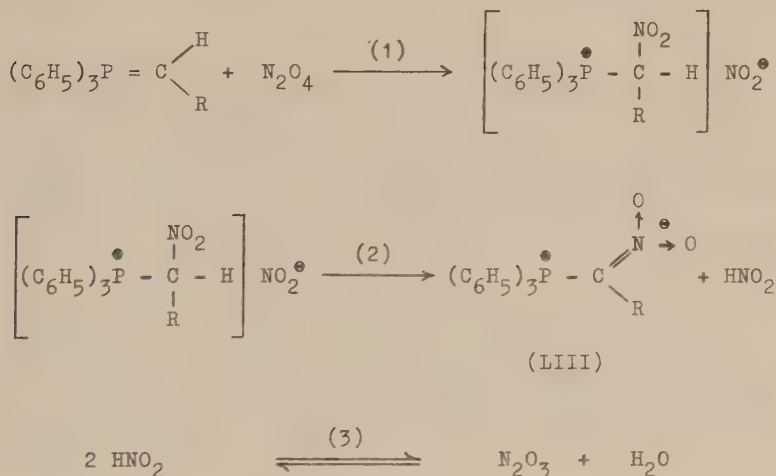
(Phosphorane mit $R = \begin{array}{c} O \\ || \\ C \end{array} - \text{Alk.}$ verhalten sich anders und werden anschließend gesondert behandelt)

Man erhält hier an Stelle der erwarteten Nitrolsäuren die entsprechenden Nitrile neben den Phosphoniumnitrat und Triphenylphosphinoxid.



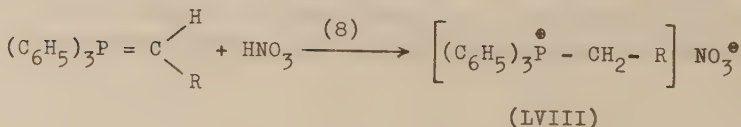
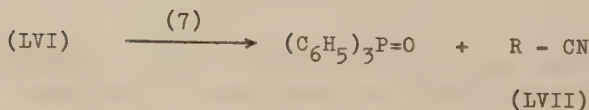
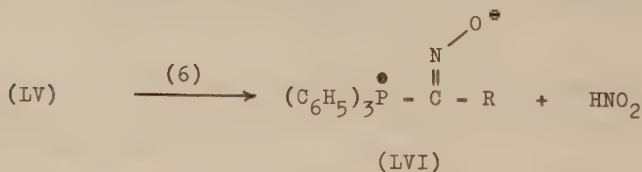
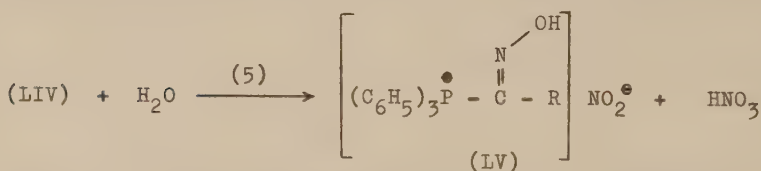
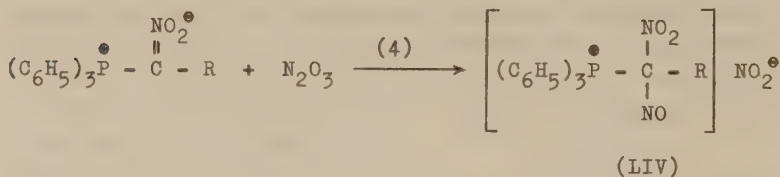
Bei einem Vergleich mit den auf Seite 45 zitierten Ergebnisse aus der Reaktion von α -Nitrocarbonsäureestern mit Natriumnitrit¹⁰¹⁾ bietet sich der folgende Mechanismus als plausible Erklärung für den zunächst unerwarteten Reaktionsablauf an.

Wie in den vorgenannten Reaktionen, so dürfte auch hier der erste Schritt die Bildung eines nicht isolierbaren α -Nitrophosphoniumsalzes sein (Reaktionsgl. 1). Das Phosphoniumsalz spaltet das stark acifizierte α -Wasserstoffatom unter frei werden von salpetriger Säure ab (Reaktionsgl. 2), die im Gleichgewicht mit Distickstofftrioxid liegt (Reaktionsgl. 3).

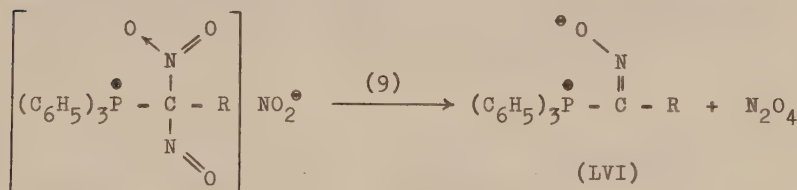


Das so entstandene Distickstofftrioxid wirkt seinerseits als Nitrosierungsmittel und setzt sich mit dem intermediär auftretenden α -Nitroylid (LIII) zum Pseudonitrol (LIV) um (Reaktionsgl. 4). Der nucleophile Angriff des nach (3) entstandenen Wassers auf das Pseudonitrol führt

zur Bildung des Oximinosalzes (LV) und freier Salpetersäure (Reaktionsgl. 5). Aus dem Oximinosalz spaltet sich durch nucleophilen Angriff des Nitritions wiederum HNO_2 ab (Reaktionsgl. 6) und es entsteht das Betain (LVI), das in das Nitril (LVII) und Triphenylphosphinoxid zerfällt (Reaktionsgl. 7). Aus der Salpetersäure und dem Ausgangsphosphoran entsteht schließlich das Phosphoniumnitrat (LVIII) (Reaktionsgl. 8).



Neben dem in Reaktionsgleichung (5) dargestellten nucleophilen Angriff des Wassermoleküls auf das Kation (LIV) könnte auch eine Reaktion im Sinne der Gleichung (9) eine Rolle spielen, indem das Nitrition sein eigenes Kation angreift, wobei sich das Betain (LVI) neben Distickstofftetroxid bildet. An der Bruttogleichung (A) ändert dieser Reaktionsweg nichts.

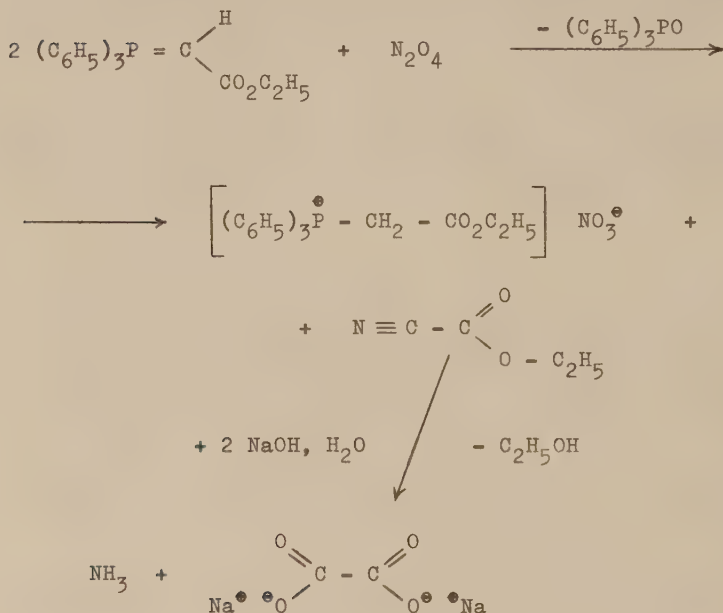


Der Grund für das völlige Abweichen des Reaktionsverlaufes von demjenigen, der bei der Nitrierung des Äthyliden-triphenylphosphorans mit Distickstofftetroxid eingeschlagen wird, dürfte in dem verschiedenartigen Charakter des primär entstehenden Phosphoniumsalzes liegen. Im Falle der Bildung von Nitrilen hängen am α -Kohlenstoffatom drei elektronenziehende Gruppen — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+$, NO_2 und der Rest R. Im entsprechenden Salz (XLVIII) sind dagegen zwei elektronenziehende und ein elektronendrückender Substituent an das α -Kohlenstoffatom gebunden, wodurch eine Reaktion nach Gleichung (2), Seite 51, weniger stark begünstigt wird.

Bildung von Cyanameisensäureäthylester

Durch Umsetzung von Triphenylphosphin-carbäthoxymethylen mit Distickstofftetroxid in absolutem Tetrahydrofuran (Molverhältnis 2:1) bei -45°C erhält man neben Triphenyl-carbäthoxymethyl-phosphoniumnitrat in 92 % Ausbeute den Cyanameisensäureäthylester (Oxalsäurehalbesternitril)

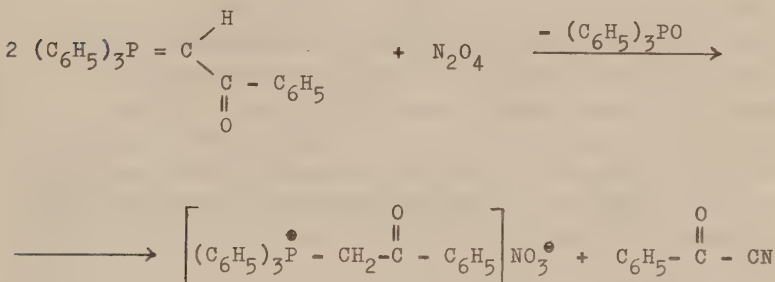
durch Destillation der Reaktionslösung bei 116°C in 73% Ausbeute. Neben den physikalischen Konstanten und den spektroskopischen Daten diene als chemischer Beweis der Struktur die Verseifung mit verdünnter Natronlauge.



In der alkalischen Lösung war dann Oxalat durch Fällung mit Calciumionen als CaC_2O_4 und durch spezifische Reduktion von Manganat-(VII) nachweisbar.

Bildung von Benzoylcyanid

Setzt man bei der gleichen Reaktion Triphenylphosphinbenzoylmethylen ein, so fällt das entsprechende Phosphoniumnitrat in einer Ausbeute von nahezu 100 % an. Bei der Destillation des Filtrates erhält man bei 30Torr und 110°C das Benzoylcyanid, das in der Vorlage zu farblosen Tafeln kristallisiert. Die Ausbeute des α -Ketonitrils beträgt hier 94 %, bezogen auf die Bruttoreaktionsgleichung (A).



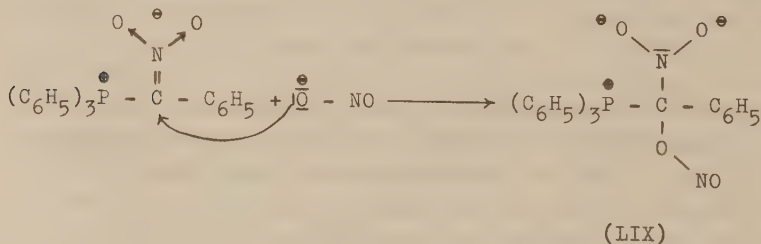
Bildung von Benzonitril

Setzt man zur Nitrierung mit Distickstofftetroxid das Benzyliden-triphenylphosphoran ein, so verläuft die Reaktion nicht mehr in so eindeutiger Weise, wie in den beiden letztgenannten Umsetzungen und das Nitril wird in einer weit geringeren Ausbeute erhalten. Der Grund für dieses Verhalten liegt sicher darin, daß die Phenylgruppe weit weniger stark elektronenziehend wirkt als die Substituenten, die die negative Ladung am α -Kohlenstoffatom des Phosphorans durch Mesomerie über eine Carbonylgruppe stabilisieren.

Das α -Wasserstoffatom in dem α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumsalz (XXXII) ist daher weniger acid, was zur Folge hat, daß die Bildung der salpetrigen Säure nach Gleichung (2), Seite 51, und damit die Nitrosierungsreaktion (Reaktionsgl. 4 Seite 52) weniger leicht erfolgt. Da das Benzyliden-triphenylphosphoran viel basischer ist, als die über eine Carbonylgruppe stabilisierten Phosphorane, muß auch in verstärktem Maß mit einem Angriff des Ausgangsylides auf das primär entstehende α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumsalz gerechnet werden, was zu unerwünschten Seitenreaktionen führt.

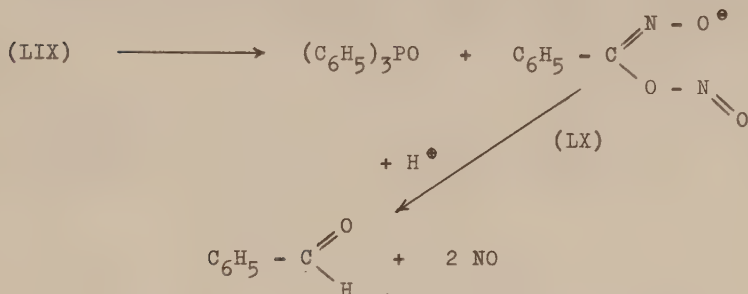
Durch Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid unter Stickstoffschutz bei -75°C erhält man nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches Benzyl-triphenyl-phosphoniumnitrat in einer Ausbeute von 93 % und Benzonitril in 26 % Ausbeute neben geringen Mengen an Benzaldehyd. Bei dem Versuch die Nebenreaktionen durch Zutropfen der Phosphoranlösung zur Lösung von Distickstofftetroxid zu verringern waren die Ausbeuten noch schlechter.

Die Entstehung des Benzaldehyds kann mit der höheren Basizität des Benzyliden-triphenylphosphorans erklärt werden. Durch Umylidierung entsteht in einer Nebenreaktion das α -Nitro-benzyliden-triphenylphosphoran.



Der Angriff des Nitritions auf das α -Kohlenstoffatom könnte über die Zwischenstufe (LIX) unter Abspaltung

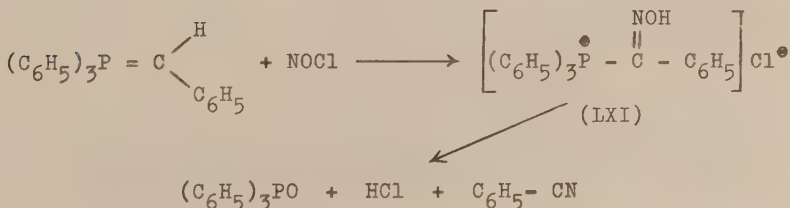
von Triphenylphosphinoxid zu dem Anion (LX) führen, das mit einem Proton aus dem Phosphoniumsalz in Stickstoffmonoxid und Benzaldehyd zerfallen sollte.



Dieser Reaktionsweg entspricht dem bei der Bildung des 1-Phenyl-propandion-(1.2) beschrittenen (vgl. S.43).

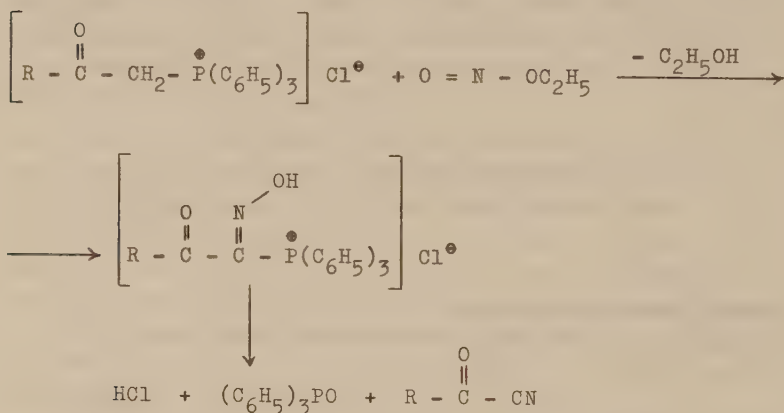
Abschließend soll darauf hingewiesen werden, daß Nitrile aus phosphororganischen Verbindungen und Stickstoffsauerstoffsäuren bzw. deren Derivaten bereits auf verschiedenen anderen Wegen dargestellt wurden.

So reagiert das Benzyliden-triphenylphosphoran mit Nitrosylchlorid zu α -Hydroxyimino-phosphoniumchlorid (LXI), das in der Hitze in Triphenylphosphinoxid, Chlorwasserstoff und Nitril zerfällt¹⁰⁴⁾.



Durch Nitrosierung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit Äthylnitrit gelangt man ebenfalls zu Benzonitril¹⁰⁵⁾

E.Zbiral und L.Fenz¹⁰⁵⁾ konnten durch Umsetzung von β -Ketophosphoniumchloriden mit Äthylnitrit α -Ketonitrile darstellen, wobei die Reaktion auch hier über ein α -Hydroxyimino-phosphoniumsalz verläuft.



Dabei gelingt die Isolierung des α -Ketonitrils nur für
 R = aromatisch, heteroaromatisch, α, β -ungesättigt, Cyclopropyl und Cyclobutyl.

α -Ketonitrile werden auch durch Nitrosierung von Phosphoniumsalzen mit Hilfe von Nitrosylchlorid erhalten¹⁰⁶⁾
 In diesem Fall können bei Ausschluß von Feuchtigkeit

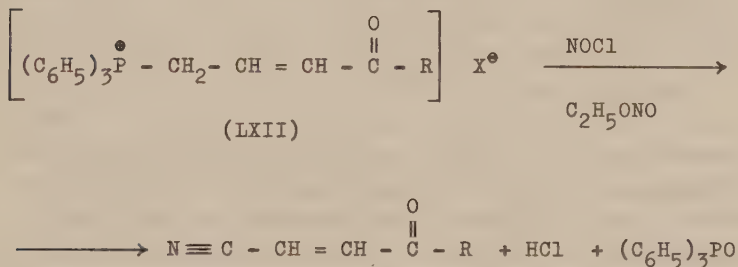
104) K.Akiba, C.Eguchi u. N.Inamoto,
 Bull.Chem.Soc.Jap. 40, 2983 (1967)
 C.A. 68, 78370u (1968)

105) E.Zbiral u. L.Fenz, Monatsh.Chem. 96, 1983 (1965)

106) M.J.Shevchuk, E.M.Volynskaya u. A.V.Dombrovskii,
 Zh.Oshch, Khim. 41 (103) 9, 1999 (1971)

auch die entsprechenden Verbindungen mit R = Alkyl erhalten werden.

α,β -ungesättigte Ketonitrile wurden von E.Zbiral und L.Berner-Fenz¹⁰⁷⁾ durch Umsetzung von Phosphoniumsalzen (LXII) mit Nitrosylchlorid bzw. Alkylnitrit erhalten.



Schließlich führt die Reaktion zwischen Stickstoffmonoxid und Benzyliden-triphenylphosphoran bzw. p-Methoxy-benzyliden-triphenylphosphoran zur Bildung der Nitrile neben den Aldehyden. Wird die gleiche Reaktion mit alkylsubstituierten Methylenphosphoranen durchgeführt, so reagiert der entstandene Aldehyd unmittelbar nach seiner Entstehung mit dem Ausgangsphosphoran nach Wittig weiter zu den entsprechenden symmetrisch substituierten Olefinen¹⁰⁸⁾.

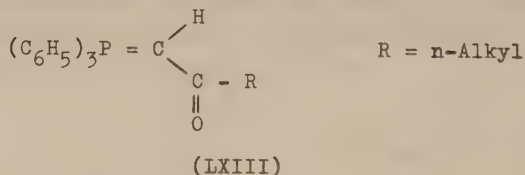
2.1.2.3) Umsetzungen, die zur C_{n-1}-Carbonsäure führen

Im Gegensatz zu den im letzten Abschnitt zusammengefaßten Reaktionen, erhält man bei der Nitrierung von Phosphin=

107) E.Zbiral u. L.Berner-Fenz, Tetrahedron 24, 1363 (1968)

108) K.Akiba u. N.Inamoto, Chem.Comm. 1969, 166

alkylenen der allgemeinen Struktur (LXIII) nicht die erwarteten α -Ketonitrile.



Da α -Ketonitrile mit einem n-Alkylrest äußerst starke Acylierungsmittel sind¹⁰⁹⁾, kann angenommen werden, daß sie sich sofort nach ihrer Entstehung mit dem nach Reaktionsgleichung (3) auf Seite 51 gebildeten Wasser umsetzen. Dabei entsteht in Analogie zu der von Dornow und Theidel¹⁰⁹⁾ beschriebenen Acylierungsreaktion Essigsäure und Cyanwasserstoff.



Das gleiche Verhalten der n-Alkyl- α -ketonitrile fanden bereits E.Zbiral und L.Fenz¹⁰⁵⁾.

Da über diesen Reaktionsweg keine Salpetersäure gebildet wird, wird die geringe Ausbeute an Phosphoniumnitrat, bezogen auf die Bruttoreaktionsgleichung (A) auf Seite 50, verständlich.

109) A.Dornow u. H.Theidel, Angew. Chem. 66, 605 (1954)

Reaktion von Triphenylphosphin-acetyl-methylen mit Distickstofftetroxid

Bringt man Triphenylphosphin-acetyl-methylen mit Distickstofftetroxid bei -75°C in absolutem Tetrahydrofuran unter Stickstoffschutz zur Reaktion, so färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst rosa, was auf das intermediäre Auftreten eines α -Nitrophosphoranes hindeuten könnte. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung wieder. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gewinnt man das Acetyl-methyl-triphenyl-phosphoniumnitrat in 26 % Ausbeute und durch Destillation bei $26-27^{\circ}\text{C}$ reinen Cyanwasserstoff in 37 % Ausbeute neben dem bei 118°C in einer Ausbeute von 70 % übergehenden Eisessig.

Der Cyanwasserstoff wurde aus wässriger Lösung mit Silbernitrat als schwerlösliches Silbercyanid und anhand der Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen.

Um sicher zu stellen, daß das erwartete Brenztraubensäurenitril, das thermisch wenig stabil ist, nicht während der Destillation durch Zersetzung verloren gegangen ist, wurde in einem weiteren Versuch das Filtrat direkt einer Verseifung mit konzentrierter Salzsäure unterzogen. Dabei sollte zunächst das Brenztraubensäureamid und schließlich Brenztraubensäure neben Ammoniumchlorid entstehen¹¹⁰⁾. Da weder Brenztraubensäure, auf die mit Hilfe eines hochspezifischen Testes nach Reduktion zu Milchsäure mit Hydroxydiphenyl geprüft wurde¹¹¹⁾, noch Ammoniumchlorid als Ammoniak nachgewiesen werden konnte, dürfte sich in der Reaktionslösung keinerlei Acetylcyanid mehr befunden haben.

110) L.Claisen u. O.Manasse, Chem. Ber. 20, 2169 (1887)

111) E.Egriwe, Z.Anal.Chem. 95, 325 (1934)

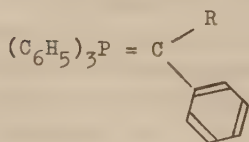
Umsetzung von Triphenylphosphin-propionyl-methylen mit Distickstofftetroxid

Bei der Reaktion von Triphenylphosphin-propionyl-methylen mit Distickstofftetroxid erhält man unter den gleichen Reaktionsbedingungen völlig analog Propionsäure neben Cyanwasserstoff und das entsprechende Phosphoniumnitrat in geringer Ausbeute.

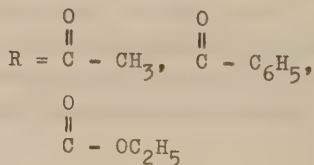
2.1.3) Umsetzungen, bei denen die Nitrierung nicht am α -Kohlenstoffatom eintritt

2.1.3.1) Nitrierung an der α -Phenylgruppe

Bei dem Versuch weitere Pseudonitrole durch Nitrierung von β -ketostabilisierten Phosphinalkylenen mit Distickstofftetroxid darzustellen ergab sich, daß Phosphorylide der allgemeinen Struktur (LXIV) sich völlig anders verhalten, als nach den bisherigen Ergebnissen zu erwarten gewesen wäre.

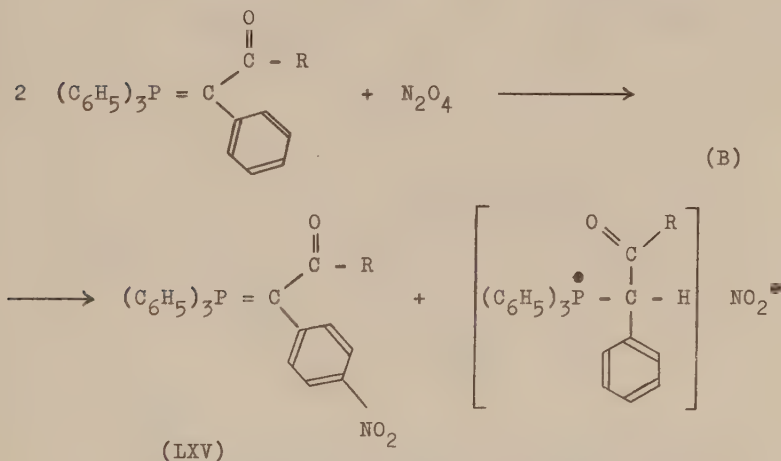


(LXIV)



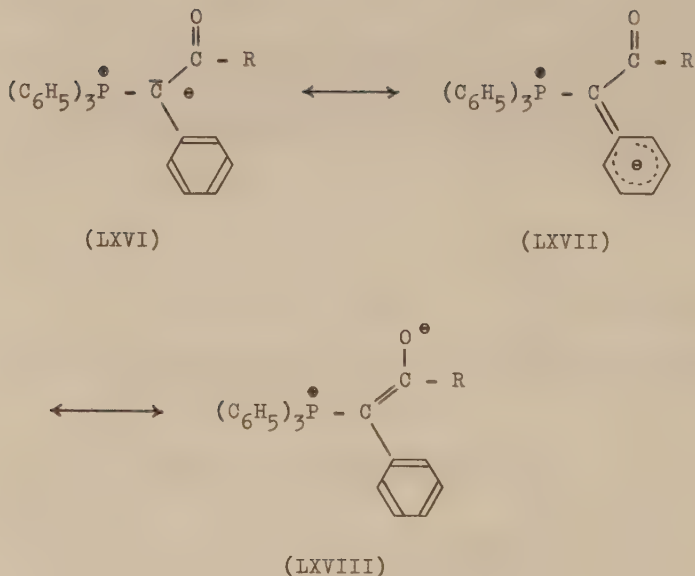
Ein Nitroniumion aus dem Distickstofftetroxid greift hier nicht an der Ylidbindung an, sondern es findet

vielmehr eine elektrophile Substitution in p-Stellung an dem Aromaten statt, der unmittelbar an das α -Kohlenstoffatom gebunden ist. Dabei werden die Triphenylphosphin-[1-(p-nitrophenyl)-1-carbonyl]-methylene der Form (LXV) gebildet. Daneben entsteht das entsprechende Phosphoniumnitrit, das unter den Reaktionsbedingungen zum Nitrat oxydiert wird.



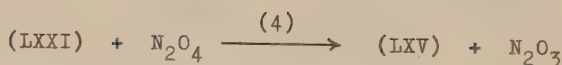
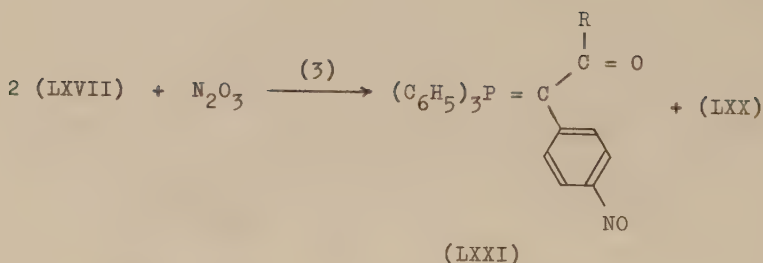
Das unterschiedliche Verhalten der α -Phenyl substituierten β -Ketophosphorane im Vergleich mit der α -Methyl substituierten Verbindung (vgl. Abschnitt 1.2.1.1) liegt wiederum in der unterschiedlichen Elektrophilie der Substituenten begründet.

In den Phosphoranen (LXIV) sind zwei elektronenziehende Gruppen an das α -Kohlenstoffatom gebunden, wobei man die folgenden mesomeren Grenzstrukturen für das Verhalten dieser Verbindungsklasse in Betracht ziehen muß:



Die gefundene nucleophile Substitution kann nur aus der mesomeren Grenzform (LXVII) verstanden werden, während die starke Verschiebung der Carbonylbande im Infrarot-Spektrum für einen nicht unbeträchtlichen Anteil der Form (LXVIII) spricht. Schließlich kommt es bei der Behandlung mit Säuren zur Anlagerung eines Protons an das α -Kohlenstoffatom, was wiederum dafür spricht, daß man auch die mesomere Grenzstruktur (LXVI) für das Gesamtverhalten dieser Verbindungsklasse in Betracht ziehen muß. Mit diesen Befunden ergibt sich für den Reaktionsmechanismus folgendes Bild:

Der Primärschritt ist hier die Bildung des Phosphoniumsalzes (LXIX), aus dem mit einem zweiten Mol Ausgangs-ylid das Phosphoniumnitrit und das Nitroylid (LXX) entsteht.



Wie in der Literatur¹¹²⁻¹¹⁸⁾ beschrieben, gilt der gleiche Mechanismus auch für die Nitrierung von anderen Aromaten, die gegenüber einem nucleophilen Angriff aktiviert sind. Im vorliegenden Fall ist er dazu geeignet die Tatsache, daß keinerlei Nitrit nachgewiesen werden konnte, zu erklären.

Die Gruppierung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} = \overset{\text{I}}{\text{C}} - \text{COR}$ wirkt hier als Substituent erster Ordnung, der die Zweitsubstitution in o- oder/und p-Stellung begünstigt. Der Grund für den ausschließlichen Angriff in p-Stellung dürfte in einer sterischen Hinderung durch den sperrigen Ersts substituenten liegen.

112) E.D.Hughes, C.K.Ingold u. J.H.Ridd,
J.Chem.Soc. 1958, 58

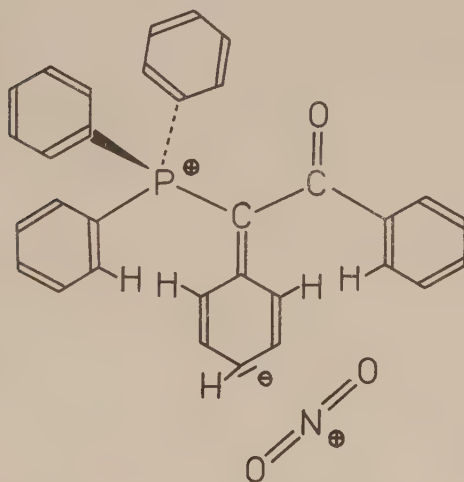
113) T.G.Bonner u. R.A.Hancock, Chem.Comm. 1967, 780

114) T.G.Bonner, R.A.Hancock, G.Yousif u. F.R.Rolle,
J.Chem.Soc. B 1969, 1237

115) A.Klemenc u. A.Schöller,
Z.Anorg.Allg.Chem. 141, 231 (1924)

116) C.A.Bunton, G.J.Minkoff u. R.J.Reed,
J.Chem.Soc. 1947, 1416

Der Übergangszustand des Salzes (LXIX) kann nur dann vom Ersts substituenten stabilisiert werden, wenn dieser eine π -Bindung zum Phenylring ausbilden kann. Dann liegen aber die sperrigen Gruppen $(C_6H_5)_3P^+$ und $R - C = O$ mit dem Benzolring in einer Ebene und blockieren durch Raumerfüllung den Angriff in o-Stellung, was durch das Formelbild (LXXII) verdeutlicht werden soll.



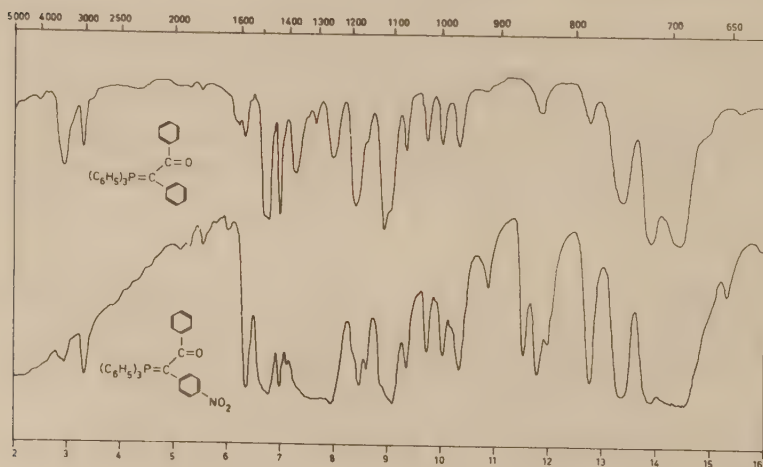
(LXXII)

-
- 117) C.A.Bunton, E.D.Hughes, C.K.Ingold, D.I.H.Jacobs,
M.H.Jones, G.J.Minkoff u. R.I.Reed,
J.Chem.Soc. 1950, 2628
- 118) C.A.Bunton, E.D.Hughes, G.J.Minkoff u. R.I.Reed,
Nature, 158, 514 (1946)

Reaktion von Phenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid

Bei der Umsetzung von Phenyl-benzoyl-methylen-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid in absolutem Tetrahydrofuran bei -75°C und anschließender Erwärmung auf Raumtemperatur erhält man zunächst eine dunkelrote Lösung, aus der man durch Einengen und Zugabe von Äther zunächst das Phenyl-benzoyl-methyl -triphenylphosphoniumnitrat in einer Ausbeute von 85%, bezogen auf die Bruttoreaktionsgleichung (B), isoliert. Aus dem Filtrat gewinnt man durch weiteres Einengen und Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester die tiefrot gefärbten Kristalle des p-Nitrophenyl-benzoyl-methylen-triphenylphosphorans in einer Ausbeute von 83% der Theorie.

Die kernmagnetische Protonen-Resonanz-Spektroskopie kann naturgemäß keinen Beitrag zur Strukturaufklärung leisten.

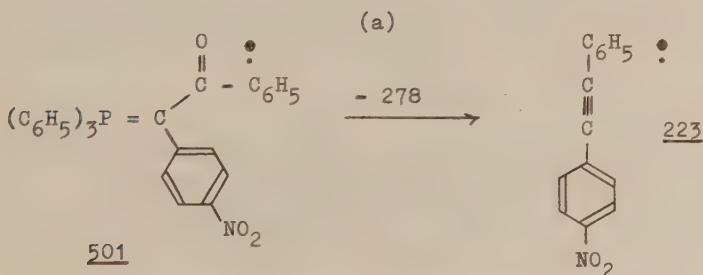


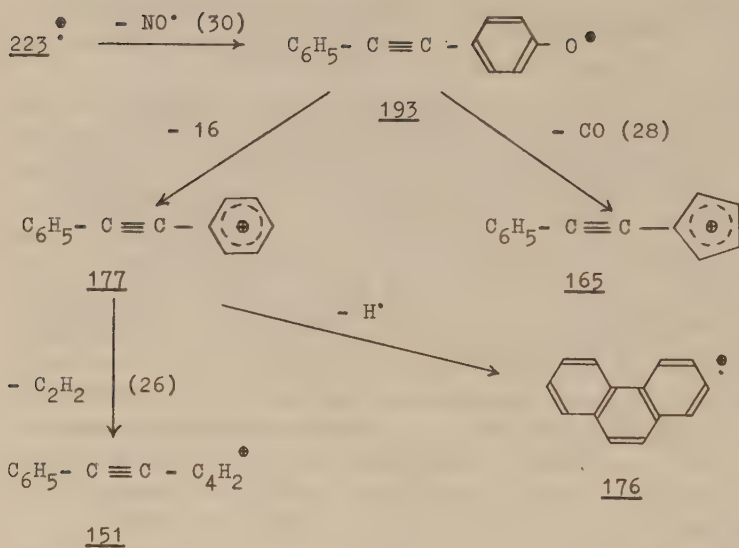
IR-Spektren von Phenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran und p-Nitrophenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran

Vergleicht man die Infrarot-Spektren von Ausgangsyld und Nitrierungsprodukt, so fällt beim p-Nitrophenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran die Bande bei 1570 cm^{-1} auf, die durch C-H -Gerüstschwingungen der p-Nitrophenyl-Gruppe erzeugt wird. Die zur asymmetrischen Valenzschwingung der Nitrogruppe gehörige Absorptionsbande fällt mit der für β -Ketophosphorane charakteristischen Absorption bei 1500 cm^{-1} zusammen, die man auch im Spektrum des Phenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphorans findet. Die breite Bande bei 1260 bis 1350 cm^{-1} kann zumindest teilweise der symmetrischen Valenzschwingung der Nitrogruppe zugeschrieben werden.

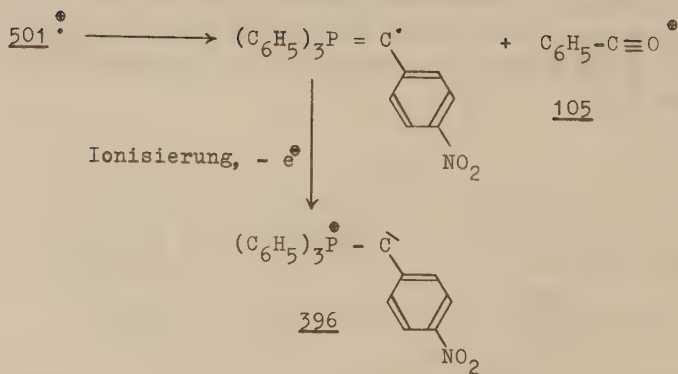
Neben den in der Verbrennungsanalyse gefundenen Werten, die mit der Summenformel $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ im Einklang stehen und dem IR-Spektrum, liefert in erster Linie das Massenspektrum einen eindeutigen Beweis dafür, daß tatsächlich eine nucleophile Substitution am α -ständigen Benzolring stattgefunden hat.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei 501 Masseneinheiten. Der Zerfall des Moleküllions erfolgt auf drei Wegen, wobei die Abspaltung von Triphenylphosphinoxid unter Bildung eines Acetylderivates der bei weitem häufigste erste Zerfallsschritt ist (a). Ein weiterer Zerfallsweg des ionisierten Moleküls wird mit der Abspaltung der Benzoylgruppe eingeleitet (b). Schließlich kann aus dem Moleküllion unmittelbar die Nitrogruppe austreten (c).

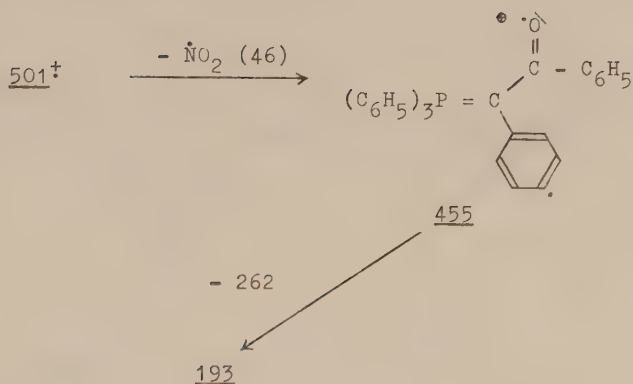




(b)



(c)



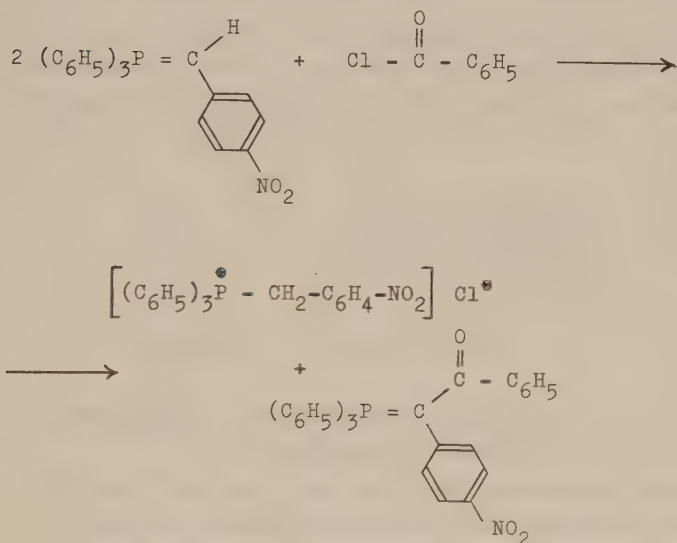
Der Zerfall des Phosphinoxids bzw. der Triphenylphosphin=gruppe erzeugt die charakteristischen Peaks bei 277, 262, 201, 185, 183, 165, 152 und 108, die in der Literatur^{119,120)} bei der massenspektroskopischen Untersuchung ähnlicher Triphenylphosphinalkylene ausführlich diskutiert werden.

Chemischer Strukturbeweis:

Pyrolisiert man das p-Nitrophenyl-benzoyl-methylen-triphenylphosphoran im Kugelrohr, so geht bei 210°C und 5 Torr ein Gemisch aus Triphenylphosphinoxid und 1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-acetylen über, das in der Apparatur sofort wieder erstarrt.

-
- 119) R.G.Cooks, R.S.Ward u. D.H.Williams; M.A.Shaw u. J.C.Tebby, Tetrahedron 24, 3289 (1967)
 120) D.H.Williams, R.S.Ward, R.G.Cooks
 J.Am.Chem.Soc. 90 966 (1968)

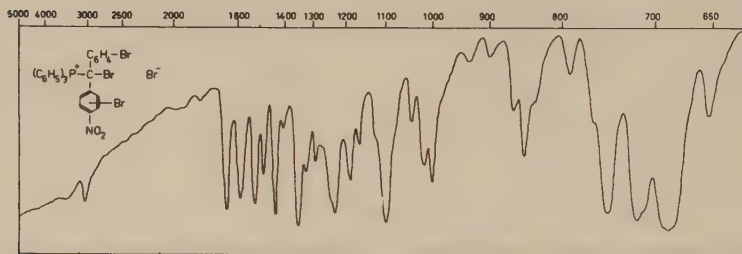
2.4-Dinitrophenyl-methylen-triphenylphosphoran mit Benzoylchlorid unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur das Acetylderivat isolieren konnten.



Auch das Benzoyl-phenyl-methylen-triphenylphosphoran selbst gibt nach Trippett und Walker⁷⁸⁾ bei der Thermolyse das Diphenylacetylen.

Wird das p-Nitrophenyl-benzoyl-methylen-triphenylphosphoran mit Brom in siedendem Chloroform bromiert, so erhält man ein Phosphoniumbromid, in dem sich drei weitere Bromatome an den Grundkörper angelagert haben. Durch Umkristallisieren erhält man eine analysenreine Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{PBr}_4$.

Das Infrarot-Spektrum des Bromierungsproduktes zeigt im Gegensatz zu dem des Ausgangsphosphoranes eine starke Carbonylbande bei 1667 cm^{-1} , was darauf hindeutet, daß ein weiteres Bromatom an das α -Kohlenstoffatom gebunden ist.



IR-Spektrum des Bromierungsproduktes von p-Nitrophenylbenzoyl-methylen-triphenylphosphoran

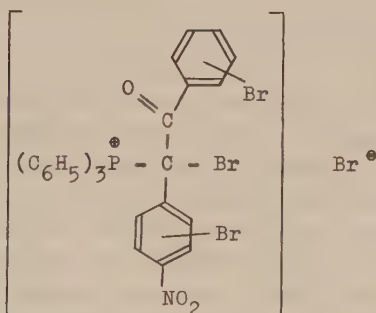
Die starken Absorptionsbanden bei 1525 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} können der asymmetrischen bzw. der symmetrischen Valenzschwingung der Nitrogruppe zugeordnet werden, während die ausgeprägte Bande bei 1593 cm^{-1} wie die bei 1490 cm^{-1} auf aromatische Gerüstschrwingungen zurückzuführen ist.

Die genaue Lokalisierung der restlichen beiden Bromatome aus den spektroskopischen Daten ist nicht möglich.

Das Massenspektrum, in dem man den Massenpeak für das Kation nicht findet, zeigt einen starken Peak bei 459 bis 465 Masseneinheiten, der das Hauptbruchstück des Kations darstellt und drei Bromatome enthält. Aus der weiteren Fragmentierung - 462 (3Br), 382 (2Br), 302 (1Br)-ergibt sich, daß die restlichen beiden Bromatome an die Phenylgruppen der Methylensubstituenten gebunden sind.

Das Bromidion wurde chemisch nachgewiesen, indem Kristalle des Bromierungsproduktes mit verdünnter Salpetersäure überschichtet wurden. Beim Zutropfen von Silbernitratlösung bildeten sich, ausgehend von den Kristallen, weiße Schlieren von ausfallendem Silberbromid.

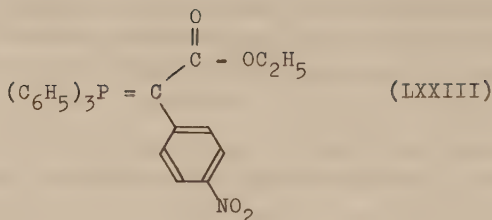
Nach diesen Befunden kommt dem Bromierungsprodukt von p-Nitrophenyl-benzoyl-methylen-triphenylphosphoran die folgende Struktur zu:



Interessant ist die Bromierung deshalb, weil hier im Gegensatz zur Nitrierung auch ein Angriff an der Ylidbindung erfolgt.

Reaktion von Phenyl-carbäthoxy-methylen-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid

Bringt man Phenyl-carbäthoxy-methylen-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid zur Reaktion, so erhält man bei der Aufarbeitung das Phosphoniumnitrat in 79 % Ausbeute neben dem p-Nitrophenyl-carbäthoxy-methylen-triphenylphosphoran (LXXIII), das in einer Ausbeute von 81 % der Theorie anfällt.



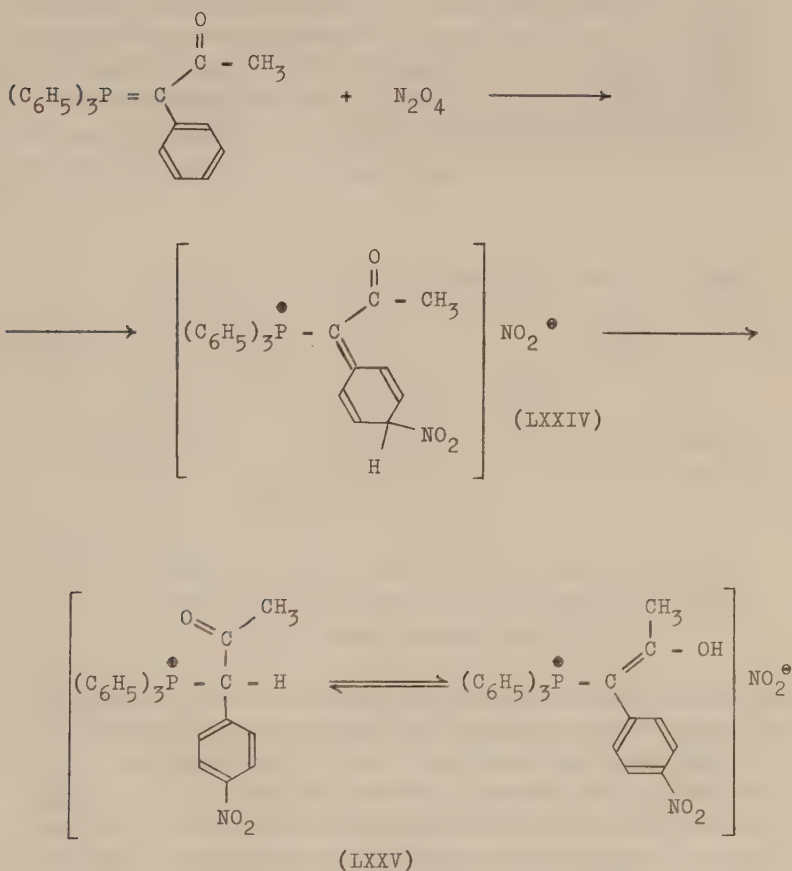
Reaktion von Phenyl-acetyl-methylen-triphenylphosphan
mit Distickstofftetroxid

Etwas anders als in den beiden letztgenannten Fällen verläuft die Nitrierung des Phenyl-acetyl-methylen-triphenylphosphorans mit Distickstofftetroxid. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhält man hier das entsprechende Phosphoniumnitrat (LXXVI), in einer Ausbeute von 61 %. Aus der rot gefärbten Restlösung gewinnt man bei der weiteren Aufarbeitung eine gelbe kristalline Verbindung in einer Ausbeute, die höher liegt, als die Bruttoreaktionsgleichung (B) auf Seite 63 vermuten läßt.

Wie sich bei der spektroskopischen Strukturaufklärung herausstellte, ist die nachkristallisierte Verbindung ebenfalls ein Phosphoniumnitrat, in dem jedoch an der am α -Kohlenstoffatom gebundenen Phenylgruppe in p-Stellung ein Proton durch eine Nitrogruppe substituiert ist. Damit ergibt sich für den Reaktionsverlauf folgendes Bild:

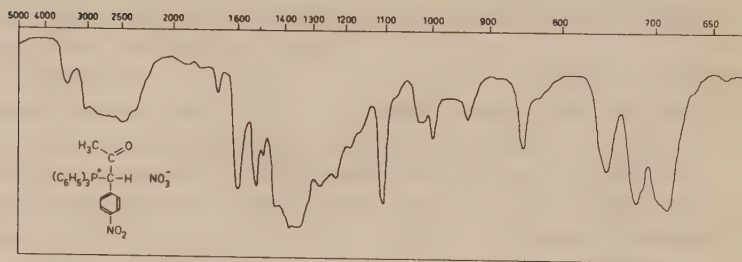
Auch hier greift zunächst ein Nitryl-Kation am α -ständigen Benzolring an, wobei sich der Übergangszustand (LXXIV) ausbildet. In einem zweiten Reaktionsschritt wird unter Rearomatisierung ein Proton abgespalten und intramolekular das [p-Nitrophenyl-acetyl-methyl]-triphenylphosphoniumnitrit (LXXV) gebildet, das unter den Bedingungen

zum Nitrat oxidiert wird.



Die weitere Reaktion dürfte, wie oben diskutiert, über eine primäre Nitrosierung verlaufen. Wie aus dem Infrarot-Spektrum des [p-Nitrophenyl-acetyl-methyl] -triphenylphosphoniumnitrates hervor geht, liegt das Gleichgewicht

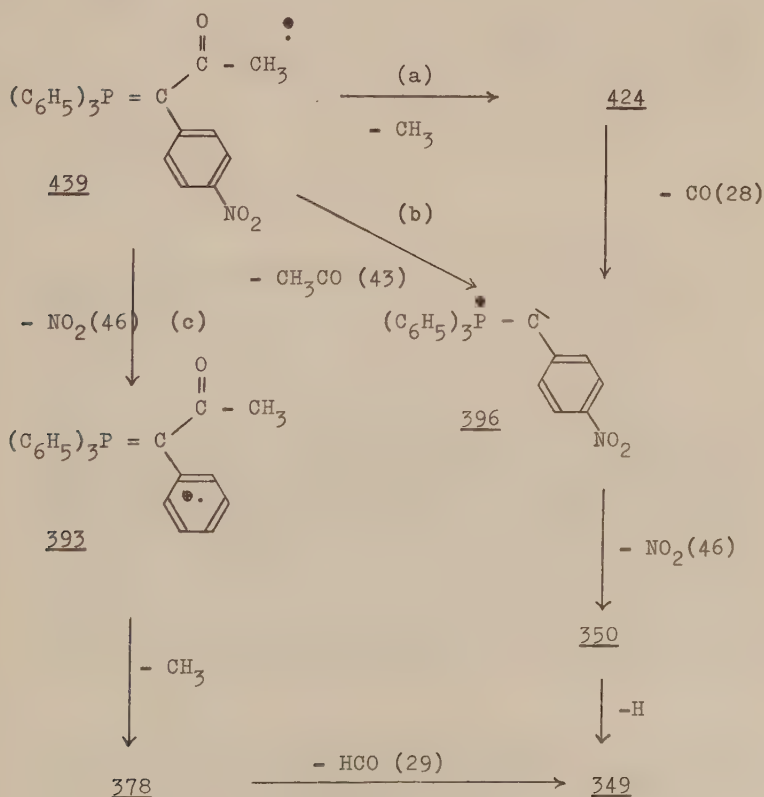
zwischen Keto- und Enolform in (LXXV) weitgehend auf der Seite der Enolform, die hier offensichtlich energie= tisch besonders begünstigt ist. Die günstige Enolform könnte auch das abweichende Verhalten dieser Verbindung plausibel machen. Die letzte Erklärung weshalb das p-Nitrophenyl-acetyl-methylentriphenylphosphoran hier nicht entsteht, muß allerdings offen bleiben.

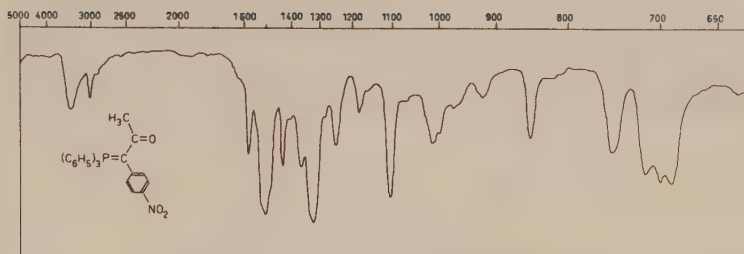


IR-Spektrum des [p-Nitrophenyl-acetyl-methyl]-
triphenylphosphoniumnitrates

Im Infrarot-Spektrum des [p-Nitrophenyl-acetyl-methyl]-
triphenylphosphoniumnitrates fällt zunächst die außer=
ordentlich breite Bande bei 2400 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} auf,
die auf ein enolisiertes Wasserstoffatom hindeutet. Die
relativ schwache Absorptionsbande bei 1710 cm^{-1} wird von
der im Gleichgewicht befindlichen Carbonylgruppe erzeugt.
Bei 1515 cm^{-1} absorbiert die asymmetrische Valenzschwingung
der Nitrogruppe, während die von der symmetrischen Valenz=
schwingung erzeugte Bande durch die starke Absorption des
Nitrations bei 1330 cm^{-1} bis 1390 cm^{-1} verdeckt wird. Die
ausgeprägte Bande bei 1600 cm^{-1} , wie die mittelstarke Bande
 1490 cm^{-1} , können aromatischen Gerüstschwingungen zugeord=
net werden.

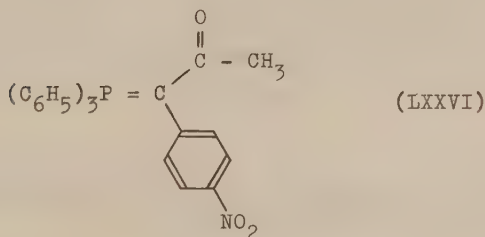
Das Massenspektrum des [p-Nitrophenyl-acetyl-methyl]-tri-phenylphosphoniumnitrates zeigt bei 439 Masseneinheiten einen Peak, der dem Nitroylid (LXXVI) zugeordnet werden kann, das durch Abspaltung von HNO_3 aus dem entsprechenden Phosphoniumnitrat entstanden ist. Der Zerfall dieses Radikalkations kann durch Abspaltung einer Methylgruppe (a), der Acetylgruppe (b), der Nitrogruppe (c) oder von Tri-phenylphosphinoxid (d) eingeleitet werden.





IR-Spektrum von p-Nitrophenyl-acetyl-methylen-triphenylphosphoran

so fällt auf, daß in dem Phosphoran die breite Bande zwischen 2400 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} sowie die schwache Ketobande bei 1710 cm^{-1} , die für das Gleichgewicht in (LXXV) sprachen, verschwunden sind. Die Absorption der asymmetrischen Valenzschwingung der Nitrogruppe ist nach kleinerer Wellenzahl verschoben und überlagert sich mit der für β -Ketophosphorane charakteristischen Bande bei 1505 cm^{-1} . Die Absorptionsbande für die symmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe liegt bei 1320 cm^{-1} .



Vergleich der p-Nitrophenylphosphorane $(C_6H_5)_3P = \overset{R}{\underset{|}{C}} - C_6H_4NO_2$

R	Fp in °C	Ausb.	Farbe	$\nu_{NO_2}^{x)}$ as	$\nu_{NO_2}^{x)}$ sym
C_6H_5-CO	194	83	rot	1490-1500	1260-1350
C_2H_5O-CO	199,5	81%	orange- rot	1490	1305-1325
CH_3-CO	157,5	--xx)	orange- gelb	1505	1320

x) Wellenzahl in cm^{-1}

xx) 51%, bezogen auf das Ausgangsyld

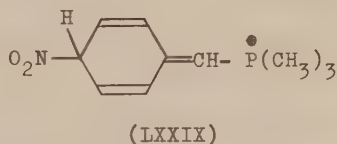
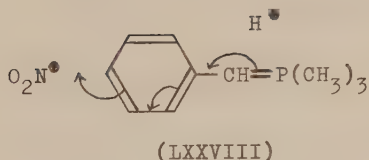
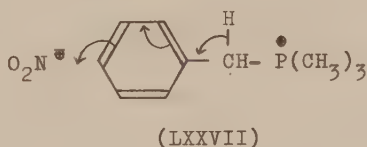
Abschließend soll zur Nitrierung von Triphenylphosphin-alkylenen an der α -ständigen Phenylgruppe eine Arbeit von Riley und Rothstein¹²³⁾ erwähnt werden, in der die Nitrierung von Benzyl-trimethylphosphonium und Benzyl-trimethylarsoniumpicrat¹²⁴⁾ mit Salpetersäure in Nitromethan beschrieben wird. Die Autoren fanden, daß auch die Gruppierungen $(CH_3)_3P^+-CH_2-$ und $(CH_3)_3As^+-CH_2-$ die Nitrierung des Benzolringes erleichtern und den elektrophilen Zweitsubstituenten bevorzugt in p-Stellung dirigieren. Im Falle des Phosphoniumsalzes fanden sie beispielsweise einen prozentualen Anteil von

123) F.L.Riley u. E.Rothstein, J.Chem.Soc. 1964, 3873

124) C.K.Ingold, F.R.Shaw u. I.S.Wilson,

J.Chem.Soc. 1928, 1280

13,1 % o-, 19,4 % m- und 67,5 % p-Substitution. Für den mechanistischen Ablauf nehmen sie an, daß die Polarisierbarkeit des Benzolringes gemeinsam mit der Annäherung eines Nitroniumions von der Hyperkonjugation des Benzylwasserstoffatoms (LXXVII) abhängt, die die Energie des Übergangszustandes vermindert. Dazu kommt die Resonanzenergie durch Strukturen wie (LXXVIII) und (LXXIX), die das Verhalten der nach (LXXVII) entstandenen Ylidform charakterisieren.

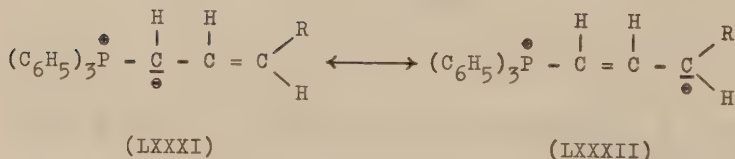
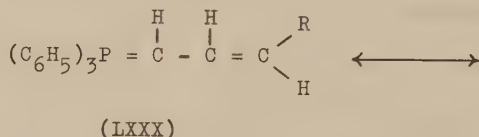


Der Mechanismus der Substitution ist, wie ersichtlich, mit dem für die Nitrierung der Phosphorane am α -ständigen Benzolring praktisch identisch. Da die Struktur (LXXVIII) bei den Phosphoranen bereits vorgebildet ist, wird die höhere Selektivität dieser Reaktionen verständlich. Bei der Nitrierung von Benzyl-triphenylphosphoniumsulfat in Schwefelsäure zeigt sich ein ganz ähnliches Verhalten des Phosphoniumsalzes¹²⁵⁾.

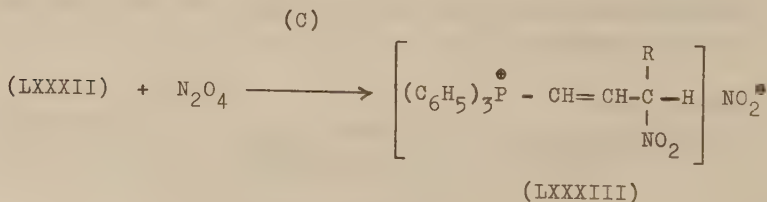
125) A.Tomasz Modrov, Wiad.Chem. 1969, 23 (10), 653 (poln.)
C.A. 72, 42488g (1970)

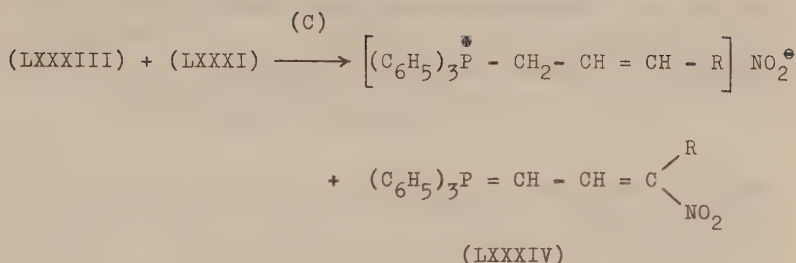
2.1.3.2) Nitrierungen in Allylstellung

Wie in Abschnitt 1.1) ausführlich diskutiert, können Alkyliden-triphenylphosphorane, die eine zur Ylidbindung konjugierte Doppelbindung besitzen, aus den beiden mesomeren Grenzformen (LXXXI) und (LXXXII) reagieren.



Bringt man Alkyliden-triphenylphosphorane mit Distickstofftetroxid zur Reaktion, so lagert sich das Nitrylkation an das γ -Kohlenstoffatom an, was einer Reaktion aus der mesomeren Grenzform (LXXXII) entspricht. Durch Abspaltung eines Protons aus der γ -Stellung mit einem zweiten Molekül Ausgangsphosphoran erhält man das γ -Nitro-alkyliden-triphenylphosphoran (LXXXIV).





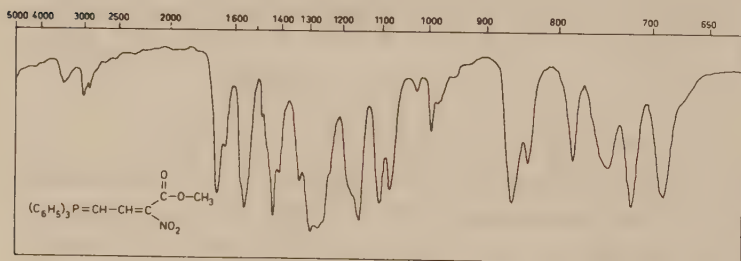
Die Phosphorane (LXXXIV) sind gelbgrün bis gelbe, gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabile Verbindungen, die man als konjugierte Nitroolefine betrachten kann. Im Gegensatz zu den rein alkylsubstituierten Nitroalkenen, sind sie jedoch auch gegen thermische Zersetzung oder Polymerisation erstaunlich stabil.

Reaktion von 3-Carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid

Setzt man das 3-Carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid bei -75°C in absolutem Tetrahydrofuran um und läßt das Reaktionsgemisch anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so fällt das 3-Carbomethoxy-allyl-triphenylphosphoniumnitrat in Form weißer Kristalle in einer Ausbeute von 91 %, bezogen auf die Bruttoreaktionsgleichung (C), aus. Aus dem Filtrat gewinnt man schließlich das gelbe 3-Nitro-3-carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphoran in einer Ausbeute von 97 %.

126) H.G.Padeken, O.von Schickh und A.Segnitz, "Herstellung aliphatischer Nitroverbindungen" in Houben-Weyl 10/1 S.330

Das 3-Nitro-3-carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphoran ist eine äußerst stabile Verbindung, die sich gegenüber Aldehyden und Ketonen völlig inert verhält.



IR-Spektrum des 3-Nitro-3-carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphorans

Das Infrarot-Spektrum zeigt eine Carbonylabsorption bei 1690 cm^{-1} mit einem Nebenmaximum bei 1658 cm^{-1} . Die starke Absorptionsbande bei 1555 cm^{-1} wird durch die asymmetrische Valenzschwingung und die Bande bei 1300 cm^{-1} durch die symmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe erzeugt.

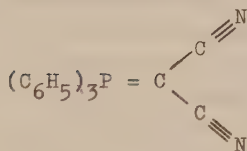
Da die Darstellung weiterer γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphorane auf dem später beschriebenen Weg der Nitrierung von Allyliden-triphenylphosphoranen mit Salpetersäureäthylester, bezogen auf die eingesetzte Menge an Phosphoran, weit effektiver war, wurde darauf verzichtet hier weitere Nitrierungen mit Distickstofftetroxid durchzuführen.

Ein Vertreter dieses Verbindungstyps, das 3-Nitro-2-äthoxy-allyliden-triphenylphosphoran wurde bereits bei der Umsetzung des Keten-diäthylacetal-yliden-triphenylphos-

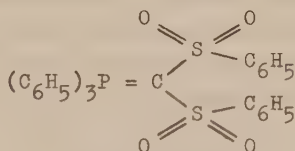
phorans mit Nitromethan in Benzol erhalten¹²⁷⁾.

2.1.3.3) Triphenylphosphinalkylene, die nicht mit Distickstofftetroxid reagieren

Um das Gesamtbild der Nitrierbarkeit von Phosphinalkylene mit Distickstoff zu vervollständigen wurde versucht die äußerst stabilen Phosphorane (LXXXV) und (LXXXVI), bei denen zwei Substituenten sowohl durch -I-Effekt als auch durch -M-Effekt Elektronen aus der Ylidbindung abziehen und die keiner Wittig-Reaktion mehr zugänglich sind, mit Distickstofftetroxid umzusetzen.

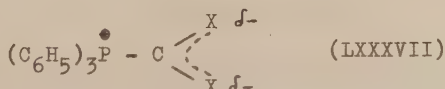


(LXXXV)



(LXXXVI)

Als Ergebnis dieser Versuche ergab sich, daß sowohl das Triphenylphosphin-dicyanmethylen (LXXXV) als auch das Triphenylphosphin-bis-benzolsulfonyl-methylen (LXXXVI), die beide erstmals von Horner und Oediger⁴⁾ dargestellt wurden, bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran mit Distickstofftetroxid nicht mehr reagieren. Die negative Ladung

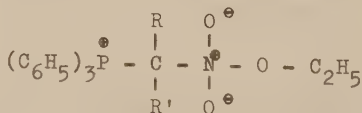
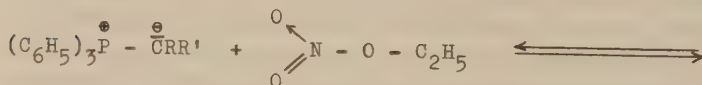


127) H.J.Bestmann u. M.Ettlinger unveröffentlicht

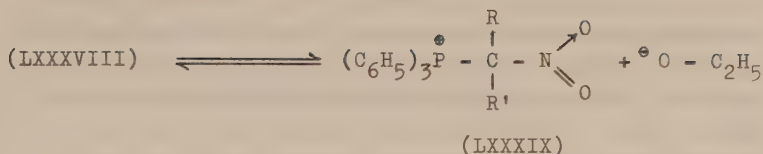
wird hier so stark vom α -Kohlenstoffatom abgezogen (LXXXVII), daß kein Nitroniumion mehr angreifen kann. Die elektronenziehenden Substituenten selbst werden jedoch unter den genannten Bedingungen nicht angegriffen.

2.2) Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Äthylnitrat

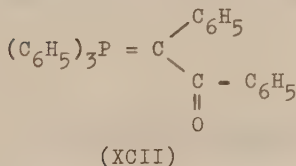
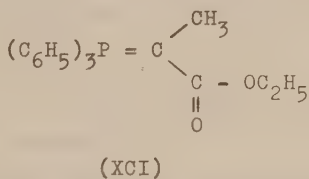
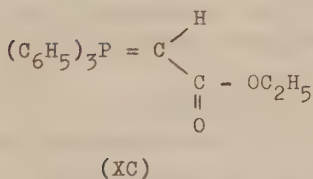
Die Reaktion von Äthylnitrat mit Carbanionen, die zur Bildung von Nitroverbindungen führt, wurde ausführlich in Abschnitt 1.2.2) diskutiert. Da auch Alkyliden-triphenylphosphorane je nach Art der Methylensubstituenten eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Carbanionenstruktur besitzen, war anzunehmen, daß zumindest diejenigen Phosphorylide, die mit Carbonylverbindungen eine Wittig-Reaktion eingehen, in der Lage sind am Stickstoffatom der Salpetersäurealkylester nucleophil anzugreifen. Dabei können sich zunächst die beiden folgenden Gleichgewichte ausbilden.



(LXXXVIII)

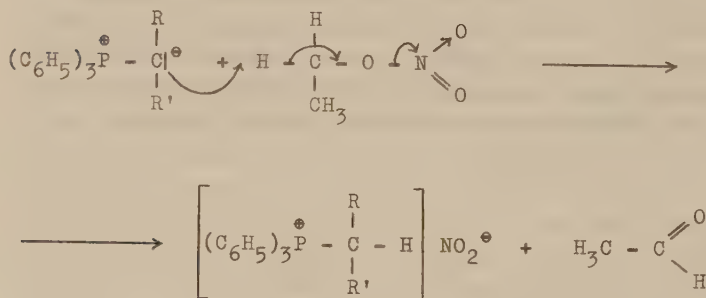


Die Lage der Gleichgewichte hängt dabei stark von der Basizität der eingesetzten Phosphorane ab. Ist das durch Substitution gebildete Äthylation basischer als das eingesetzte Phosphinalkylen, so liegt das Gleichgewicht hauptsächlich auf der Seite der Ausgangsverbindungen. Als Beispiele mögen hier die Alkyliden-triphenylphosphorane (XC), (XCI) und (XCII) gelten, die sich selbst in siedendem Benzol innerhalb von 24 Stunden nicht mit Salpetersäureäthylester zur Reaktion bringen lassen.



Läßt man dagegen stark basische Phosphinalkylene mit Äthylnitrat reagieren, so sind diese in der Lage, das Äthylation nucleophil zu verdrängen, wobei sich zunächst

das Phosphoniumäthylat (LXXXIX) bildet, das dann in Abhängigkeit von den Substituenten R und R' weiter reagiert. In einigen Fällen konnte eine kleine Menge des zum Ausgangsyld korrespondierenden Phosphoniumnitrits isoliert werden. Dieses Reaktionsprodukt deutet auf die primäre Eliminierung eines α -Wasserstoffatoms durch das basische Phosphoran hin, die auch bei der alkalischen Hydrolyse der Salpetersäurealkylester eine Rolle spielt (vgl. Abschn. 2.2.1).



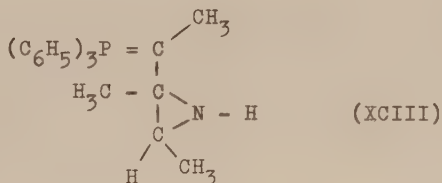
Der Acetaldehyd reagiert dann mit einem weiteren Molekül Phosphinalkylen zu den entsprechenden Olefinen weiter, die jedoch wegen ihrer geringen Menge (dieser Reaktionsweg macht etwa 2 % aus) bei der Aufarbeitung verloren gingen.

2.2.1) Nitrierung am α -Kohlenstoffatom

Reaktion von Äthylnitrat mit Äthyliden-triphenylphosphoran

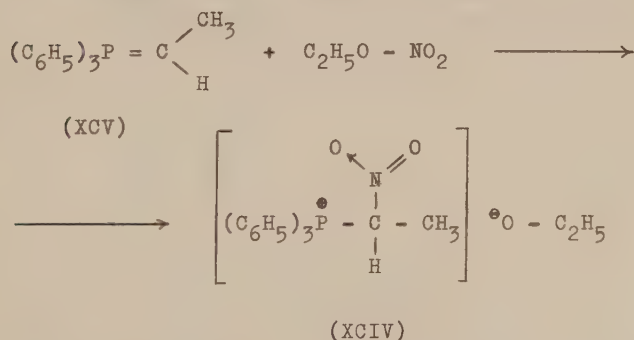
Läßt man bei $+5^\circ\text{C}$ unter Stickstoffschutz Äthylnitrat auf Äthyliden-triphenylphosphoran, gelöst in absolutem Benzol, einwirken (Molverhältnis 1:3), so setzt augenblicks-

lich eine stark exotherme Reaktion ein. Bei der Aufarbeitung erhält man neben dem Äthyl-triphenylphosphonium-nitrit, in einer Ausbeute von 2 %, das Triphenyl-[methyl-(2,3-dimethyl-aziridinyl-2)]-methylen]-phosphoran (XCIII) in einer Ausbeute von 16,5 % der Theorie.

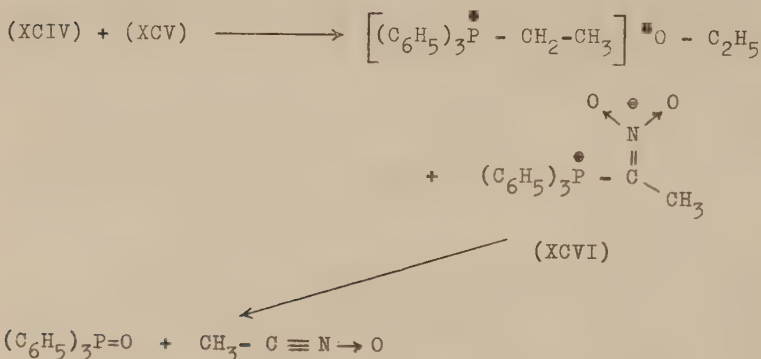


Die Struktur des Reaktionsproduktes zusammen mit der Kenntnis des Reaktionsverhaltens von Nitriloxiden gegenüber Phosphinalkylenen⁸⁹⁾ legt den folgenden Mechanismus des Reaktionsverlaufes nahe:

Im ersten Reaktionsschritt wird das α -Nitroalkyl-triphenyl-phosphoniumäthylat (XCIV) gebildet.

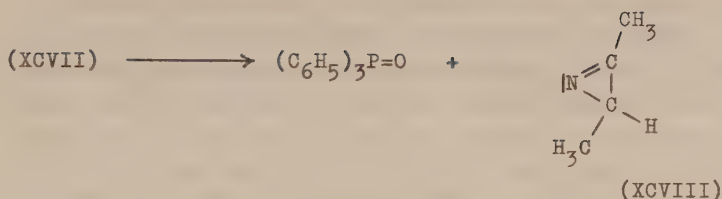


Ein weiteres Molekül Äthyliden-triphenylphosphoran (XCV) reagiert mit (XCIV) unter Umylidierung, wobei intermediär das instabile α -Nitroylid (XCVI) entsteht, das unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid in das Acetonitril=oxid zerfällt.

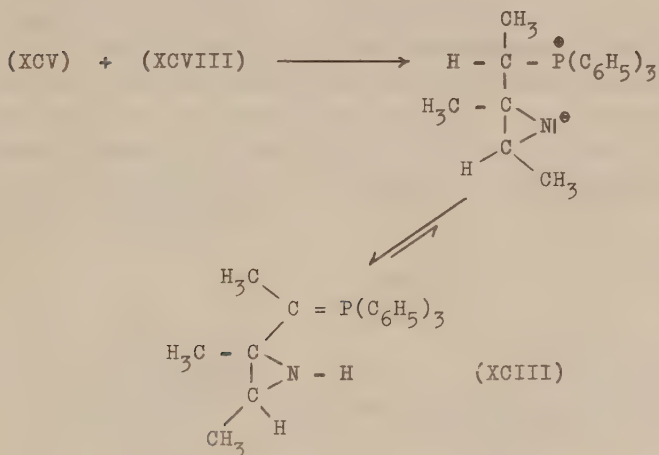


Das Acetonitriloxid reagiert dann nach Bestmann und Kunstmann⁸⁹⁾ mit einem dritten Molekül Ausgangsphosphoran unter Addition zu der Fünfringverbindung (XCVII), die unter den Reaktionsbedingungen in Triphenylphosphinoxid und das 2,3-Dimethyl-2H-azirin (XCVIII) zerfällt.





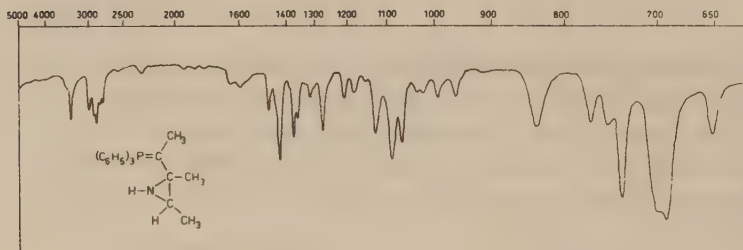
Wie Bestmann und Kunstmann bereits fanden, kann sich an die Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Azirins ein weiteres Molekül Ausgangsphosphoran addieren, wobei sich unter Protonenverschiebung das Triphenyl-[methyl-(2,3-dimethyl-aziridinyl-(2))-methylen]-phosphoran (XCIII) bildet.



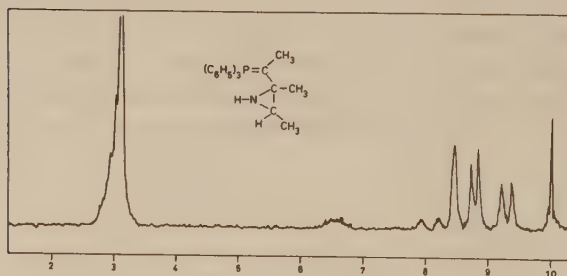
Spektroskopischer Strukturbeweis

Das Infrarot-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 3350 cm^{-1} , die der N - H Valenzschwingung zugeordnet werden kann und eine Bande bei 734 cm^{-1} , die von der

dazu gehörenden Wagging-Schwingung erzeugt wird. Die C - H Valenzschwingungsbanden liegen bei 2860 bis 2940 cm^{-1} und die symmetrischen Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppen erzeugen eine Bande bei 1370 cm^{-1} .



IR-Spektrum des Triphenyl-[methyl-(2,3-dimethylaziridinyl-2)-methylene]-phosphorans

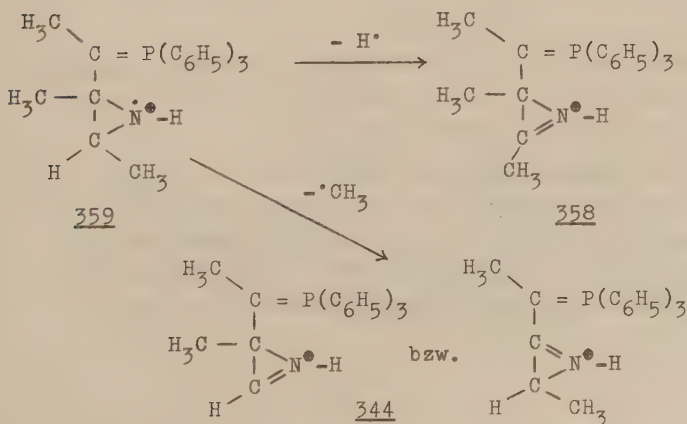


^1H -NMR Spektrum des Triphenyl-[methyl-(2,3-dimethylaziridinyl-2)-methylene]-phosphorans

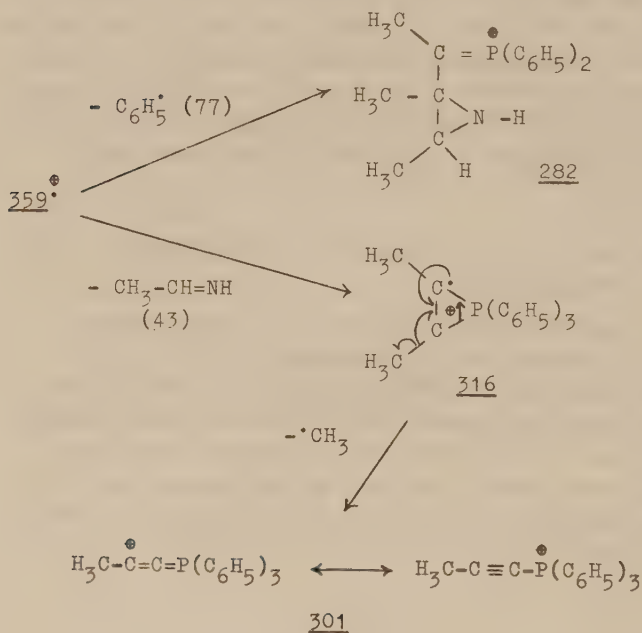
Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $9,3\tau$ ($J = 9\text{Hz}$) für die CH_3 -Gruppe, die sich am Aziridinring in 3-Stellung befindet. Die zum Phosphor α -ständige CH_2 -Gruppe ergibt ein Dublett bei $8,65\tau$ ($J = 23\text{Hz}$), dessen einer Peak sich mit dem Dublett der CH_2 -Gruppe in 2-Stellung am Aziridinring bei $8,6\tau$ ($J = 16\text{Hz}$) überlagert. Das N-H Proton kommt als verschwommenes Dublett bei $8,07\tau$ ($J = 16\text{Hz}$) und das am Aziridinring in 3-Stellung befindliche H-Atom erscheint als stark verschwommenes Multiplett bei $6,55\tau$. Die Phenylprotonen ergeben ein Multiplett, zentriert bei $3,0\tau$.

Den besten Beweis für die Struktur der Verbindung (XCIII) liefert das Massenspektrum.

Es liefert zunächst neben Molekülpeak $M^+ = 359$ auch den Peak für das doppelt ionisierte Molekül $M^{++} = 179,5$. Der $M - 1$ Peak und der dazugehörige metastabile Peak $m = 357$ zeigen die Abspaltung eines Protons aus dem Aziridinring an. Mit höherer Wahrscheinlichkeit verläßt jedoch eine Methylgruppe das Molekülion, wodurch der starke Peak bei 344 Masseneinheiten mit dem zugehörigen metastabilen Peak $m^* = 330$ entsteht.

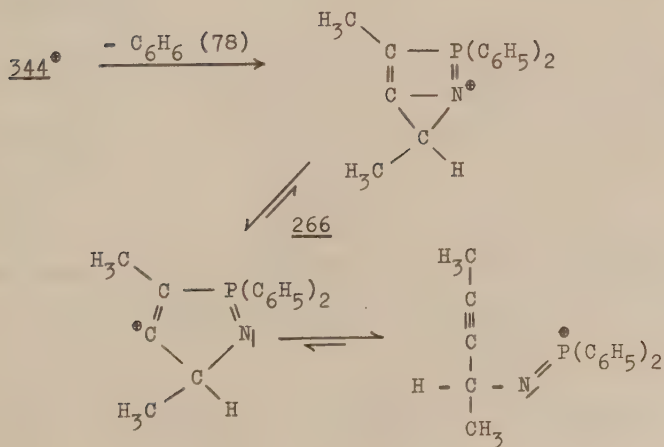
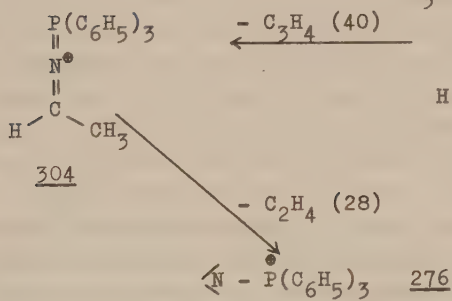
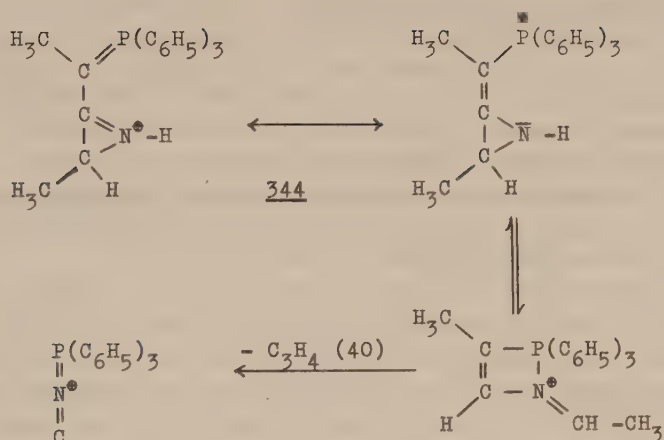


Schließlich kann das Molekölion noch durch Abspaltung einer Phenylgruppe oder eines Bruchstückes mit der Massenzahl 43 ($\text{CH}_3\text{-CH=NH}$) zerfallen.



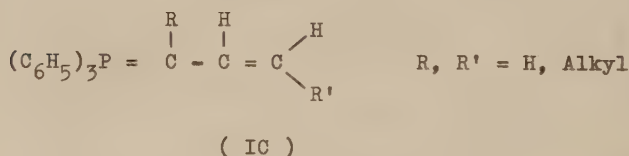
Das Ion mit der Massenzahl 344 lagert sich um und spaltet ein Molekül Propin ab, was zu dem Ion mit 304 ME führt, aus dem ein Molekül Äthylen austritt.

Ein weiterer Zerfallsweg des Bruchstückes mit 344 ME wird mit der Abspaltung eines Benzolmoleküles eingeleitet, wobei das Bruchstück mit 266 ME gebildet wird. Schließlich kann das Ion mit 344 ME noch durch Abspaltung von Diphenyl zerfallen, was zu dem Bruchstück mit 190 ME führt.

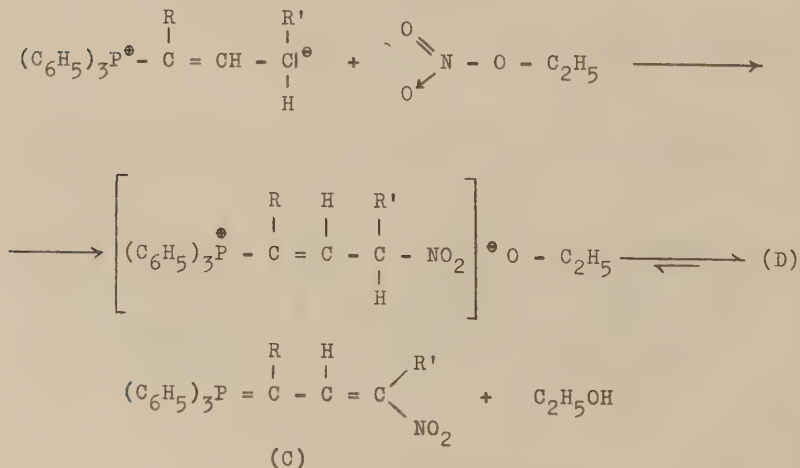


2.2.2) Nitrierung in Allylstellung

Setzt man basische Allyliden-triphenylphosphorane der allgemeinen Struktur (IC) mit Salpetersäureäthylester bei +5°C in absoluter benzolischer Lösung um, so findet ähnlich wie bei der Nitrierung von 3-Nitro-3-carbomethoxyallyliden-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid eine Nitrierung in γ -Stellung statt.



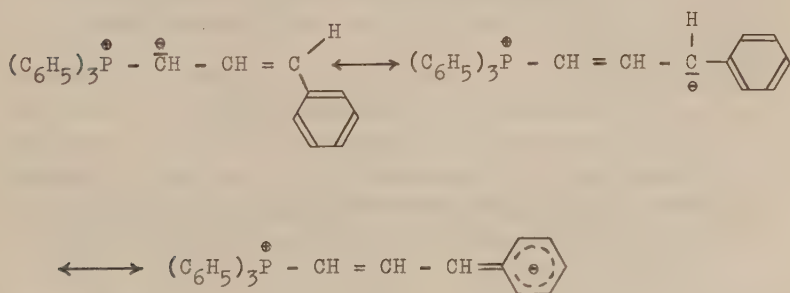
Die Substanzausbeute ist hier im allgemeinen höher, da, wie aus der Bruttoreaktionsgleichung (D) ersichtlich, aus einem Äquivalent Ausgangsphosphoran genau ein Äquivalent γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphoran (C) entsteht.



Das Gleichgewicht zwischen dem Phosphoniumäthylat einerseits und dem γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphoran und Äthanol andererseits, liegt vollständig auf der rechten Seite.

Umsetzung der Allyliden-triphenylphosphorane mit Äthylnitrat

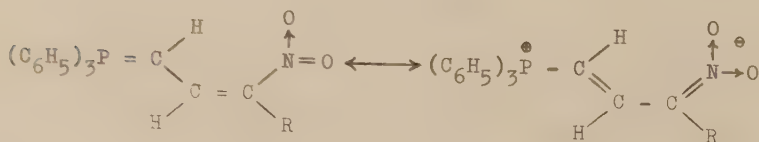
Die Umsetzung erfolgte stets in der Weise, daß zu einer Lösung der Phosphorane in absolutem Benzol unter Stickstoffschutz bei $+5^{\circ}\text{C}$ eine Lösung des Salpetersäureäthylesters im gleichen Lösungsmittel zugetropft wurde. Nach dreitägigem Stehen hatte sich dann in den meisten Fällen das γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphoran in kristalliner Form oder als Öl abgeschieden. Eine Ausnahme stellt das Cinnamyliden-triphenylphosphoran dar, das unter diesen Bedingungen mit Äthylnitrat nicht reagiert. Die Ylidbindung ist hier offensichtlich über die konjugierte Doppelbindung und das Phenylsystem besonders gut stabilisiert. Die Reaktivität reicht daher nicht mehr aus, um unter diesen Reaktionsbedingungen eine Äthylation aus dem Salpetersäureester nucleophil zu verdrängen.



Um dennoch eine Reaktion zu erzwingen, wurde das Reaktionsgemisch nach vollständiger Zugabe des Äthylnitrats noch zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich die zunächst rote Lösung nach dunkelbraun verfärbte. Aus der Reaktionslösung ließ sich dann das γ -Nitro-cinnamyliden-triphenylphosphoran in einer Ausbeute von 45 %, bezogen auf die Bruttoreaktionsgleichung (D), isolieren.

Die gelb bis gelbgrünen γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphorane lassen sich sämtlich aus Methanol-Äther, Methanol-Benzol oder Methylenchlorid-Äther umfällen bzw. umkristallisieren. Im Falle des γ -Nitro-crotyliden-triphenylphosphorans fällt das Nitrierungsprodukt aus der Reaktionslösung in Form grüner Kristalle aus. Nach dem Umkristallisieren erhält man jedoch eine gelbe Modifikation, die sich bezüglich ihres Infrarot-Spektrums von der grünen nicht unterscheidet, wenn man von der höheren Absorption an der Grenze zum sichtbaren Bereich (oberhalb 4000 cm^{-1}) absieht. Bei längerem Stehen oder Erhitzen verfärben sich die grünen Kristalle nach gelb.

In den γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphoranen kann sich die Ylidbindung über den -M-Effekt und -I-Effekt der Nitrogruppe stabilisieren. Das Ausmaß, in dem der -M-Effekt wirksam werden kann, hängt stark davon ab, ob sich die Nitrogruppe in eine Ebene mit dem konjugierten System ausrichten kann.



Übersicht über die, durch Nitrierung von Phosphoranen dargestellten γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphorane

Phosphoran	Ausb.in %	Schmelzp.in °C
$(C_6H_5)_3P = CH - CH = CH - NO_2$ (a)	46	174 Zers.
$(C_6H_5)_3P = CH - CH = \overset{\overset{C_6H_5}{ }}{C} - NO_2$ (b)	43	256 Zers.
$(C_6H_5)_3P = CH - CH = \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} - NO_2$ (c)	73	214 Zers.
$(C_6H_5)_3P = CH - CH = \overset{\overset{CO_2CH_3}{ }}{C} - NO_2$ (d)	97 ^{x)}	209
$(C_6H_5)_3P = C \begin{array}{l} \nearrow CH = C \nearrow NO_2 \\ \searrow CH_2 - CH_2 \end{array}$ (e)	83	205,5 Zers.

x) bezogen auf die Bruttoreaktionsgleichung (C)

Bekanntlich verringert die Konjugation einer Nitrogruppe mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung die Frequenzen der Valenzschwingungen der Nitrogruppe¹²⁸⁾. Während Nitroalkane Absorptionsbanden für die asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung zwischen 1548 und 1567 cm^{-1} bzw. 1359 und 1385 cm^{-1} zeigen¹²⁹⁾, geben

128) H.Shechter u. J.W.Shepherd, J.Am.Chem.Soc. 76, 3617 (1954)

129) W.H.Lunn, Spectrochim.Acta 16, 1088 (1960)

Yamashita und Namba¹³⁰⁾ für Nitroalkene einen Bereich von $1519 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ für die asymmetrische und einen Bereich von $1347 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ für die symmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe an.

Da mit steigender Konjugationsmöglichkeit die Valenzschwingungsfrequenzen absinken, kann die Lage der Banden in erster Näherung als ein Maß für die Ausrichtung der Nitrogruppe in die Ebene des konjugierten Systems gelten.

Vergleicht man die asymmetrischen Valenzschwingungsbanden der Phosphorane a, b und c, so fällt auf, daß die Methylgruppe eine weit größere sterische Hinderung ausübt, als die Phenylgruppe. Ein Befund, der auch bei anderen stereochemischen Effekten bereits beobachtet wurde. Im Phosphoran e ist die zur Nitrogruppe geminale Methylengruppe durch den Ring in ihrer Lage weitgehend fixiert und übt deswegen nur eine geringe sterische Hinderung aus. Im Phosphoran d bewirken zwei Effekte eine Erhöhung der asymmetrischen Valenzschwingungsfrequenz der Nitrogruppe. Zum einen konkurrieren Nitro- und Estergruppe um die Konjugation mit der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, wobei die Frequenz der Carbonyl-Valenzschwingung mit einer Wellenzahl von 1690 cm^{-1} deutlich verringert ist, andererseits erhöht ein geminaler elektronenziehender Substituent die asymmetrische Valenzschwingungsfrequenz der Nitrogruppe^{131,132)}.

130) T.Yamashita u. N.Namba,

Kogyo Kayaka Kyokaishi 23, 293 (1963)
C.A. 59, 8577b (1963)

131) J.Mason u. J.Dunderdale, J.Chem.Soc. 1956, 759

132) J.F.Brown, J.Am.Chem.Soc. 77, 6341 (1955)

Nitro- und Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen der γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphorane in cm^{-1} 133)

Phosphoran	$\nu_{\text{NO}_2\text{as}}$	$\nu_{\text{NO}_2\text{s}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
a	1530	1340	-
b	1530	1350	-
c	1545	1340	-
d	1555	1300	1700
e	1525	1318	-
Nitromethan	1567	1379	-

Umsetzungen der γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphorane mit Carbonylverbindungen

Da γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphorane noch nicht in der Literatur beschrieben sind, war es interessant zu untersuchen, in wie weit die durch -I-Effekt und -M-Effekt der elektronenziehenden Nitrogruppe stabilisierten Phosphorane einer Wittig-Reaktion zugänglich sind. Es lassen sich dabei im wesentlichen drei Fälle unterscheiden.

1. Befindet sich an der Alkylgruppe der Phosphorane ein weiterer elektronenziehender Substituent in

133) Eine ausführliche Zusammenfassung über die spektroskopischen Daten der Nitroverbindungen findet man in einem Artikel von C.N.R.Rao in "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups"

H.Feuer, Interscience, I p.79 (1969)

α - oder γ -Stellung, so sind die entsprechenden Phosphinalkylene nicht mehr reaktiv genug, um die die Carbonylgruppe nucleophil anzugreifen.

2. Allyliden-triphenylphosphorane, bei denen sich in γ -Stellung neben der Nitrogruppe ein Wasserstoffatom befindet und die keine weitere elektronenziehende Gruppe mehr enthalten, setzen sich mit reaktiven Carbonylverbindungen um; die als Reaktionsprodukte erwarteten Nitrodienene mit einem zur Nitrogruppe geminalen Wasserstoffatom sind jedoch auch hier nicht isolierbar, da sie thermisch instabil sind¹³⁴⁾ und in Gegenwart von Basen polymerisieren¹³⁵⁻¹⁴²⁾.

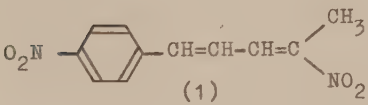
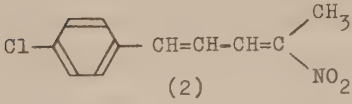
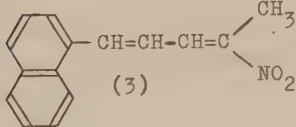
3. Wie man aus den infrarotspektroskopischen Daten sieht, ist im γ -Nitro-crotyliden-triphenylphosphoran die Konjugation der Nitrogruppe mit dem benachbarten Doppelbindungssystem gering, was eine erhöhte Carbanionaktivität erwarten läßt. Tatsächlich erhält man bei der Umsetzung dieses Phosphorans mit aktiven Aldehyden die erwarteten Nitrodienene in einer Ausbeute von 38 bis 56 %.

Obwohl auch für das 2.3-Dehydro-3-nitro-cyclohexylden-triphenylphosphoran (e) zunächst eine Wittig-Reaktion zu erwarten wäre, findet auch in diesem Fall keine Reaktion mit der Carbonylgruppe statt. Betrachtet man das Infrarot-Spektrum dieser Verbindung, so findet man eine besonders starke Konjugation der Nitrogruppe. Die negative Ladung am α -Kohlenstoffatom wird dadurch so stark delocalisiert, daß kein nucleophiler Angriff auf die Carbonylgruppe mehr möglich ist.

134) D. Nightingale u. J. R. Janes, J. Am. Chem. Soc. 66, 352 (1944)

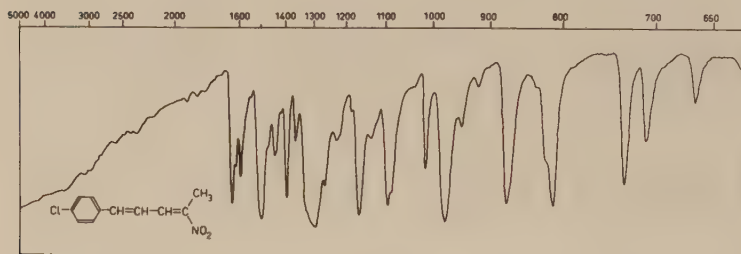
135) H. Wieland u. E. Sakellarios, Chem. Ber. 53, 201 (1920)

Aus γ -Nitro-crotyliden-triphenylphosphoran durch Wittig-Reaktion dargestellte Nitrodiene

Nitrodien	Ausbeute	Schmp. in °C
 (1)	56 %	208 Zers.
 (2)	38 %	135
 (3)	43 %	132

-
- 136) D.Vofsi u. A.Katchalsky, *Ricerca Sci. Suppl.*
A 25, 169 (1955)
- 137) D.Vofsi u. A.Katchalsky, *J. Polymer Sci.* 26, 127 (1957)
C.A. 52, 12527 (1958)
- 138) A.V.Topchiev, V.P.Alaniya u. M.V.Vagin
Doklady Akad. SSSR 151, 350 (1963)
- 139) A.V.Topchiev, V.P.Alaniya u. M.V.Vagin
J. Polymer Sci. Pt. A 1, 599 (1963)
C.A. 58, 12682 (1963)
C.A. 59, 8878 (1963)
- 140) H.Hopff u. M.Capaul, *Helv. Chim. Acta* 43, 1898 (1960)
- 141) N.Levy, C.W.Scaife u. A.E.Wilder-Smith,
J. Chem. Soc. 1946, 1096
- 142) N.Levy, C.W.Scaife u. A.E.Wilder-Smith
J. Chem. Soc. 1946, 1100

Stellvertretend für alle Nitrodiene sei hier nur das Infrarot-Spektrum von 2-Nitro-5-[4-chlorphenyl]-penta-dien-2.4 gezeigt.



IR-Spektrum von 2-Nitro-5-[4-chlorphenyl]-
pentadien-2.4

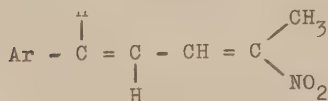
Infrarot-Absorptionsbanden der Nitrodiene in cm^{-1}

Nitrodien	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{NO}_2\text{as}}$	$\nu_{\text{NO}_2\text{sym}}$	$\nu_{\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}}$
1	1620	1500 ^{x)}	1300- 1335 ^{x)}	973
2	1635	1497	1300	975
3	1630	1500	1302	973

x) beide Nitrobanden überlagert

Wie aus der Tabelle ersichtlich, werden die Absorptionsbanden für die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe durch die zweite in Konjugation befindliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung weiter nach niedrigerer Wellenzahl verschoben. Auf die Lage der Valenzschwingungsbande der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung hat die zusätzliche Konjugationsmöglichkeit dagegen kaum einen Einfluß. Andererseits wird die Lage dieser Bande durch den zweiten Substituenten am Aromaten weit stärker beeinflusst, als die Lage der Absorptionsbanden der Nitrogruppe.

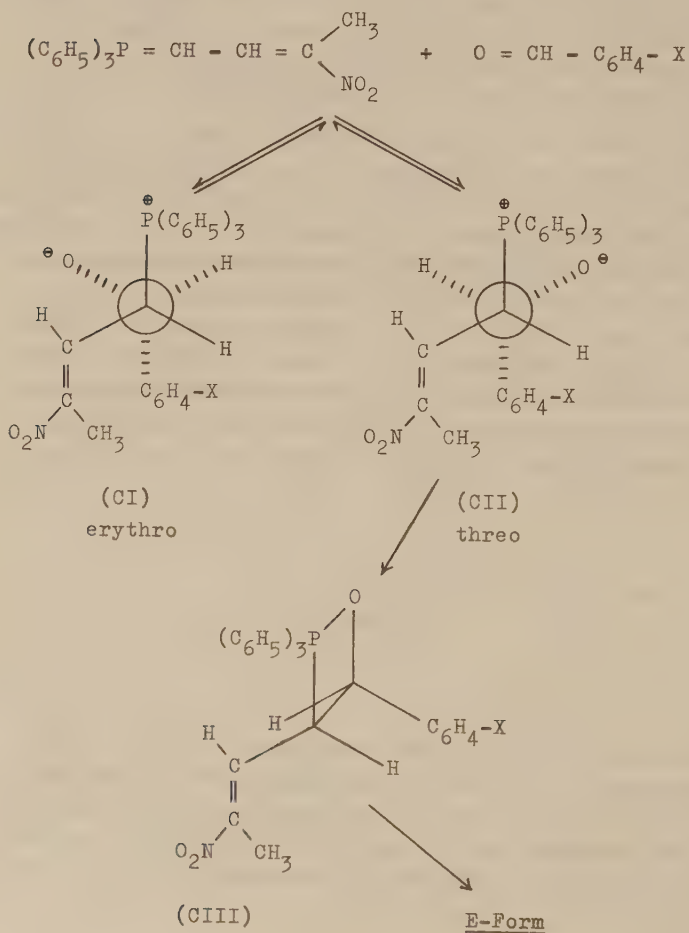
Die in allen Fällen stark ausgeprägte Bande bei 973 bis 975 cm^{-1} kann der C-H-"out of plane" Schwingung transständiger Olefinprotonen zugeschrieben werden. Da es sich dabei nur um die durch Carbonylolefinierung neu gebildete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung handeln kann, kann man aus dem Auftreten dieser Absorptionsbande auf den stereochemischen Verlauf der Wittig-Reaktion schließen, die zumindest teilweise unter Transolefinierung abgelaufen sein muß. Auf grund der scharfen Schmelzpunkte der isolierten Nitrodiene kann angenommen werden, daß nur ein Isomeres vorliegt, das in diesem Fall die E-Form ist.



E-Form

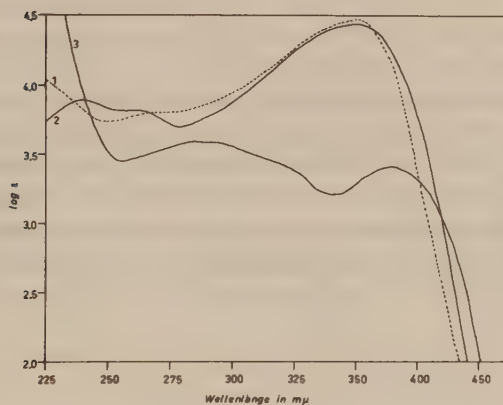
Dieser experimentelle Befund befindet sich mit den im Abschnitt 1.1.2) diskutierten Untersuchungen über den sterischen Verlauf der Wittig-Reaktion, in Abhängigkeit von dem Charakter des eingesetzten Phosphorans, in guter Übereinstimmung. Durch die α -Nitro-vinylgruppe wird das

in einer reversiblen Reaktion primär gebildete Betain (CI/CII) so gut stabilisiert bzw. die Ausbildung des Vierringübergangszustandes (CIII) so verlangsamt, daß sich das Gleichgewicht praktisch vollständig zugunsten des threo-Betains (CII) verschiebt.



Durch Ausbildung von (CIII) und Abspaltung von Triphenylphosphinoxid aus diesem Übergangszustand erhält man dann das *trans*-Olefin (E-Form).

Über die sterischen Verhältnisse an der zweiten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung läßt sich nur schwer eine Aussage machen. Von der Bildung des γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphorans her gesehen, kann sowohl die *Z*- als auch die *E*-Form gebildet werden. Da im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylgruppe jedoch nur ein Singulett erscheint, ist es wahrscheinlich, daß auch hier nur ein Isomeres vorliegt, wobei die Kopplungskonstante für die allylische Kopplung kleiner 1Hz ist.



Ultraviolett-Spektren der Nitrodiene:

- (1) 2-Nitro-5- [4-nitrophenyl] -pentadien-(2.4)
- (2) 2-Nitro-5- [4-chlorphenyl] -pentadien-(2.4)
- (3) 2-Nitro-5- [naphthyl-(1)] -pentadien-(2.4)

In den UV-Spektren wird die für Nitroolefine charakteristische $\pi \rightarrow \pi^*$ Bande, bedingt durch die weitere Konjugationsmöglichkeit über die zweite Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und durch den Aromaten, stark nach größeren Wellenlängen verschoben, was bei einem Absinken der Energiedifferenz entspricht. Während bei alkylsubstituierten Nitroolefinen die $\pi \rightarrow \pi^*$ Bande bei 220 bis 250 m μ liegt^{143,144}), ist sie im 1-Nitro-pentadien-(1.3) bereits auf 298 m μ abgesunken¹⁴³). Wie man aus dem Spektrum von 1-Nitro-2-phenyläthylen sieht, in dem die $\pi \rightarrow \pi^*$ Bande bei 309 m μ ihr Maximum hat, bewirkt die Phenylgruppe ein noch weiteres Absinken der Energiedifferenz¹⁴³). Damit wird die große Wellenlänge von $\lambda_{\max}$ (349 bis 364 m μ) im Falle der 2-Nitro-5-aryl-pentadiene-(2.4) verständlich.

Alkylierung eines γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphorans

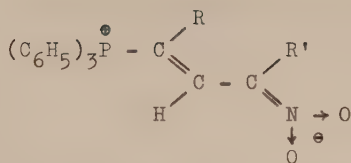
Die Struktur und die spektroskopischen Daten der γ -Nitro-allyliden-triphenylphosphorane a, b und c sowie die experimentellen Befunde bei der Wittig-Reaktion deuten auf eine starke Stabilisierung dieser Phosphorane über die Nitro-Gruppe hin. Es sollte demnach eine teilweise Polarisierung der Ladung vorliegen, die am besten durch die mesomere Grenzstruktur (CIV) beschrieben wird.

143) E.A.Braude, E.R.H.Jones u. G.G.Rose,

J.Chem.Soc. 1947, 1104

144) M.Montagne u. P.Arnaud, Compt.Rend. 254, 4001 (1962)

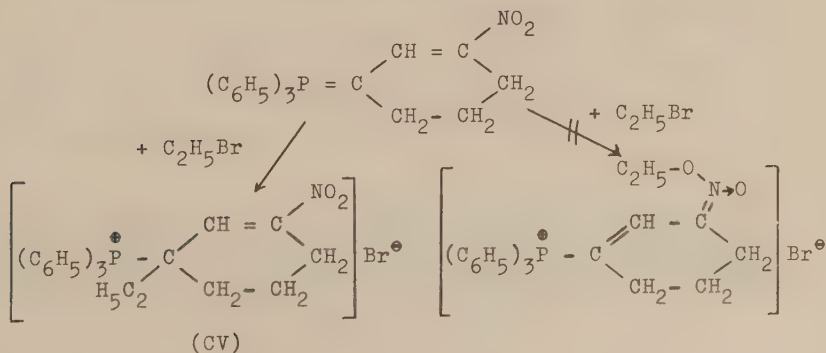
C.A. 57, 13311d (1962)



(CIV)

Wenn die Grenzstruktur (CIV) das Verhalten der γ -Nitroallyliden-triphenylphosphorane maßgeblich beschreibt, so ist zu erwarten, daß bei einer Alkylierung dieser Verbindungen mit Äthylbromid ein O-Alkylierungsprodukt erhalten wird, ähnlich wie das Triphenylphosphin-benzoyl-methylen bei der Umsetzung mit Äthyljodid am Carbonylsauerstoffatom alkyliert wird²⁾.

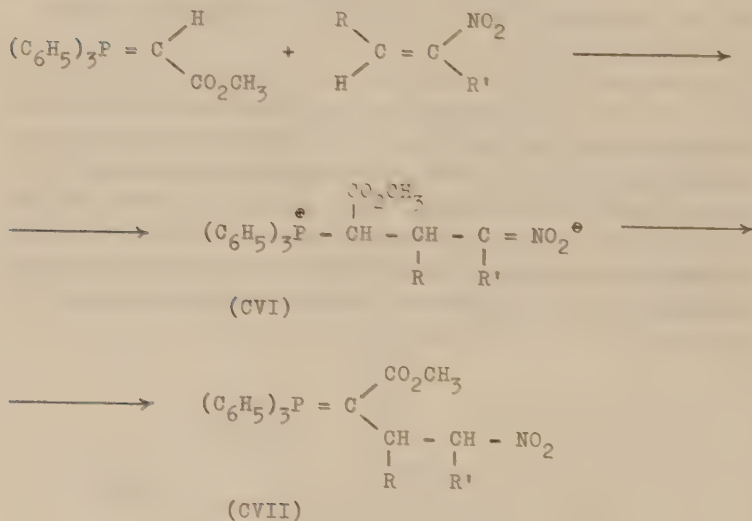
Setzt man das 2.3-Dehydro-3-nitro-cyclohexyliden-triphenylphosphoran, bei dem die Valenzschwingungsbanden der Nitrogruppe besonders weit verschoben sind und das keiner Wittig-Reaktion mehr zugänglich ist, in siedendem Äthylbromid um, so erhält man ausschließlich das 1-Äthyl-2.3-dehydro-3-nitro-cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromid (CV), das durch C-Alkylierung am α -Kohlenstoffatom entstanden ist.



2.3) Nitrovinylisierung von Alkyliden-triphenyl=
phosphoranen

2.3.1) Bekannte Reaktionen von Alkyliden-triphenyl=
phosphoranen mit Nitroolefinen

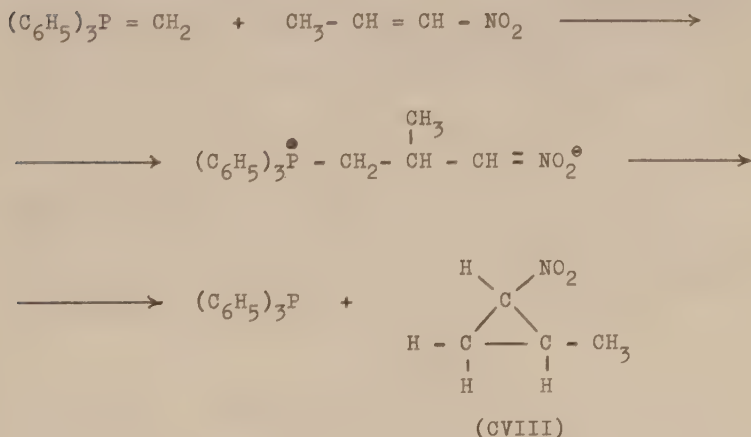
läßt man Carbomethoxy-methylen-triphenylphosphoran mit Nitroolefinen reagieren, so findet zunächst eine Anlagerung zum Betain (CVI) statt, aus dem sich unter Protonenverschiebung das Phosphoran (CVII) bildet^(45,146).



1-Carbomethoxy-äthylidentriphenylphosphoran reagiert mit β -Nitrostyrol zu einem Substanzgemisch, das durch Michael-Polymerisation des Nitroolefins erklärbar ist, wobei die

Reaktion auch hier primär über ein Betain (CVI) verläuft¹⁴⁵⁾

Setzt man dagegen Methylentriphenylphosphoran mit 1-Nitropropen um, so reagiert das primär entstandene Betain unter Abspaltung von Triphenylphosphin zu dem 2-Methyl-1-nitrocyclopropan (CVIII) weiter, das nur in einer Ausbeute von 5 % isoliert werden kann¹⁴⁵⁾.



2.3.2) Reaktionen von β-Dimethylamino-nitroäthylen mit Alkyliden-triphenylphosphoranen

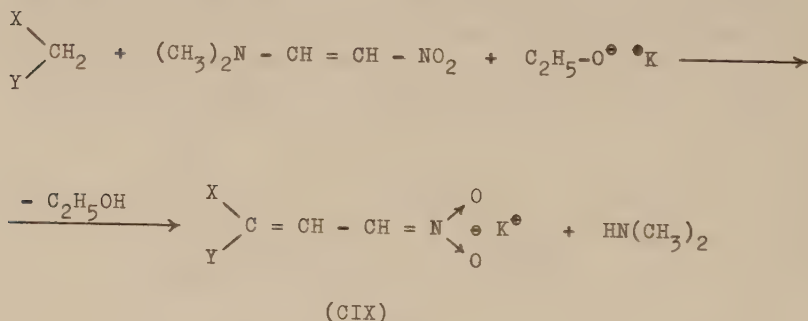
Anders als bei den bisher bekannten Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Nitroolefinen verläuft die Umsetzung stark basischer Phosphorane mit β-Dimethylamino-nitroäthylen¹⁴⁷⁾.

145) J.Asunsakis u. H.Shechter, J.Org.Chem. 33 1164 (1968)

146) H.Shechter u. H.Harold, US Clearinghouse Fed.Sci.Techn. Inform. 1968, AD 66, 8343,27
C.A. 70, 47547u (1969)

Damit das gefundene Reaktionsverhalten klarer eingeordnet werden kann, sollen hier zunächst die Arbeiten von Severin und Mitarbeitern¹⁴⁸⁻¹⁵¹⁾ kurz diskutiert werden.

Läßt man β -Dimethylamino-nitroäthylen in Gegenwart von Alkalialkoholaten auf C-H-acide Verbindungen im gleichen Molverhältnis einwirken, so erhält man als erstes abfangbares Reaktionsprodukt das Salz einer α,β -ungesättigten Nitronsäure (CIX).



Die Reaktion wird dabei wahrscheinlich durch die Bildung eines Carbanions aus der aktiven Methylenverbindung eingeleitet. Dieses Carbanion lagert sich an das Nitroolefin an und durch Abspaltung von Dimethylamin entsteht das Salz (CIX). Die Reaktion besitzt einen sehr weiten

147) H.Meerwein, W.Florian, N.Schön u. G.Stopp,
Liebigs Ann.Chem. 641, 1 (1961)

148) T.Severin, B.Brück u. P.Adhikary,
Chem.Ber. 99, 3097 (1966)

149) T.Severin u. B.Brück, Angew.Chem. 76, 993 (1964)

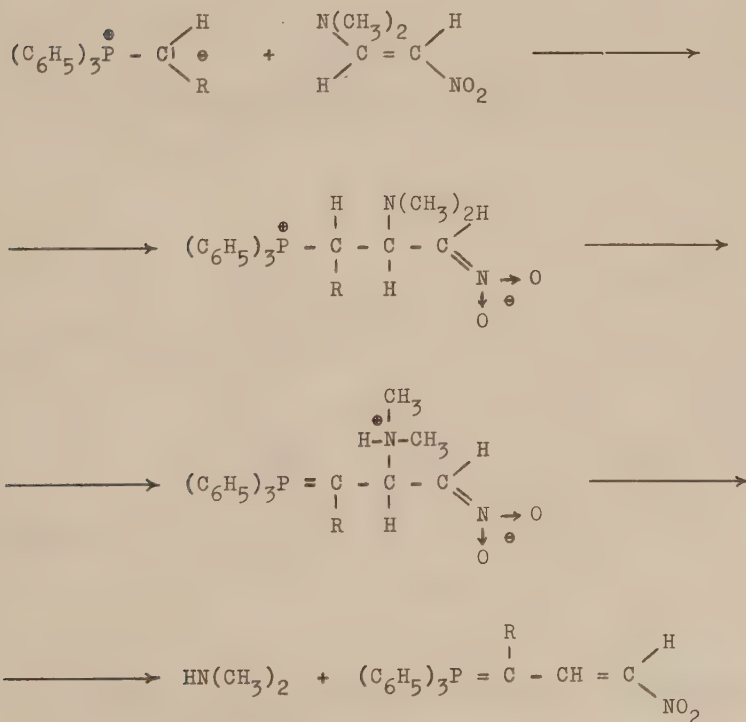
150) T.Severin u. B.Brück, Chem.Ber. 98, 3847 (1965)

151) T.Severin u. I.Schnabel, Chem.Ber. 102, 1707 (1969)

Anwendungsbereich, da sie grundsätzlich mit allen C-H-aciden Verbindungen gelingt, die mit Alkalialkoholaten intermediär ein Carbanion bilden können.

Da auch die stärker basischen Phosphorane einen ausgeprägten Carbanioncharakter besitzen, wurde untersucht, ob hier eine ähnliche Reaktion möglich ist.

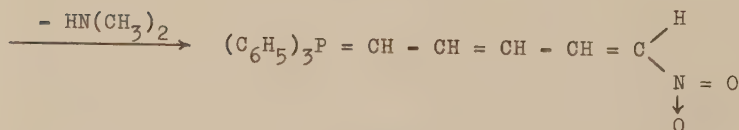
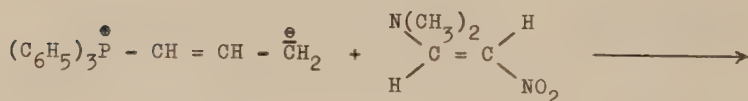
Bringt man Triphenylphosphinalkylene mit β -Dimethylamino-nitroäthylen in absolutem Benzol unter Stickstoffschutz zur Reaktion, so wird die Nitrovinyl-Gruppe unter Freisetzung von Dimethylamin in das Phosphoran eingeführt.



R = CH₃, C₆H₅

Während sich das β -Dimethylamino-nitroäthylen mit Äthylidentriphenylphosphoran bereits bei Raumtemperatur umsetzt, gelingt die Reaktion mit dem weniger stark basischen Benzylidentriphenylphosphoran erst nach zwei-stündigem Kochen unter Rückfluß.

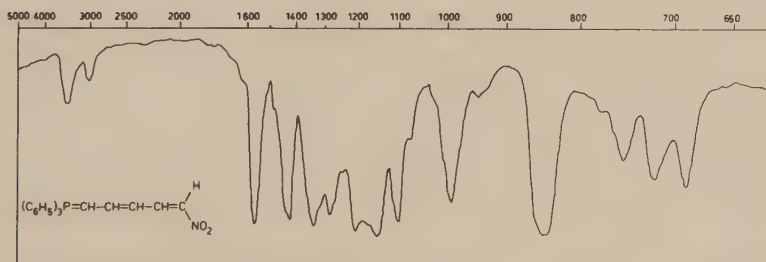
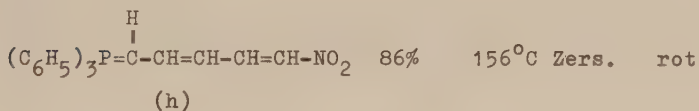
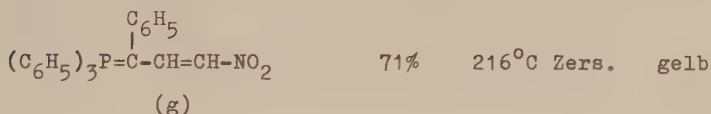
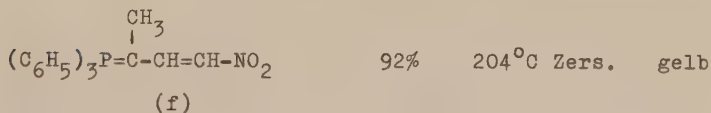
Setzt man zu dieser Reaktion Allyliden-triphenylphosphoran ein, so bekommt man wie bei der Acylierung und der in dieser Arbeit beschriebenen Nitrierung einen Angriff in γ -Stellung, wodurch das tiefrote [4-Nitro-butadienyl-(1.3)]-methylen-triphenylphosphoran (CXI) entsteht.



(CXI)

Durch Nitrovinylierung dargestellte konjugierte
Nitro-alkyiden-triphenylphosphorane

Phosphoran Ausbeute Schmelzpunkt Farbe



IR-Spektrum des [4-Nitro-butadienyl-(1.3)]-methylen-
triphenylphosphorans

IR-Spektroskopische Daten der konjugierten Nitro-alkyliden-triphenylphosphorane in cm^{-1}

Phosphoran	$\nu_{\text{NO}_2\text{as}}$	$\nu_{\text{NO}_2\text{s}}$
f	1540	1333
g	1530	1346
h	1560	1333

An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. G e i b e l
und Herrn Dr. H a a g für die Aufnahme und Diskussion
von NMR- und Massenspektren.

Mein Dank gilt ferner Frau B r o t a n e k, Frau
O f n e r, Fräulein S c h m i d t und Herrn
G ü n t h n e r für die Aufnahme von IR-, NMR- und
Massenspektren, sowie Frau B r o t a n e k und
Herrn Z a n k e l für die Ausführung der Elementar-
analysen.

3) EXPERIMENTELLER TEIL

3.1) Darstellung der Phosphoniumsalze

3.1.1) Darstellung der Phosphoniumhalogenide

Die in der vorliegenden Arbeit zur Synthese der Alkyliden-triphenylphosphorane benötigten Phosphoniumhalogenide wurden ausschließlich durch Umsetzung äquimolarer Mengen eines Alkylhalogenides mit Triphenylphosphin dargestellt^{16,152-154)}.

Die Reaktionsbedingungen richten sich dabei weitgehend nach der Natur der Halogenverbindungen. So wurden die leicht flüchtigen Halogenide mit dem Triphenylphosphin direkt im Bombenrohr, ohne Verwendung eines Lösungsmittels umgesetzt, während die höher siedenden Halogenverbindungen in Lösung zur Reaktion gebracht wurden. Als Lösungsmittel eignen sich vor allem die aromatischen Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol. In den Fällen, in denen die Substitution des Halogenatoms durch die Triphenylphosphin-gruppe nur bei höherer Temperatur in akzeptabler Ausbeute verläuft, werden die höher siedenden Lösungsmittel eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt dann in dem siedenden Solvens.

Die meist in kristalliner Form anfallenden Phosphoniumhalogenide werden zur Reinigung vorteilhaft aus ihrer Chloroform-, Methylenchlorid- oder Methanollösung mit Äther ausgefällt. Da die Phosphoniumhalogenide im allgemeinen Lösungsmittel hartnäckig festhalten, müssen sie, bevor sie zur Darstellung der Phosphorane eingesetzt werden, im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur sorgfältig getrocknet werden.

152) A. Michaelis u. H.v. Soden, Lieb. Ann. Chem. 229, 295 (1885)

153) A. Mondon, Lieb. Ann. Chem. 603, 115 (1957)

154) F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 293 (1950)

Darstellung von 2.3-Dehydro-cyclohexylidyl-triphenyl-phosphoniumbromid

Zur Darstellung von 3-Bromcyclohexen gibt man in 200 ml Cyclohexen, das gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert¹⁵⁵⁾, 34g N-Bromsuccinimid (200 mmol) und 0,1g Azo-bis-isobutyronitril und erhitzt zum Sieden, bis die Reaktion beendet ist. Durch Destillation gewinnt man das Bromid bei 70-72°C und 30 Torr, das sich innerhalb der 2h in siedendem Benzol mit der äquimolaren Menge Triphenylphosphin in einer Ausbeute von 93% zu dem 2.3-Dehydro-cyclohexylidyl-triphenylphosphoniumbromid umsetzen läßt. Das ausgefallene Salz wird zur weiteren Reinigung aus Methylenchlorid/Äther umgefällt.

Schmp. 212 - 213°C

Analyse: $C_{24}H_{24}BrP$ (423)

Ber. C 68,08 H 5,67

Gef. C 68,27 H 5,68

3.1.2) Darstellung der Phosphoniumnitrate

Die Identität der Phosphoniumnitrate, die bei den Umsetzungen der verschiedenen Phosphorane mit Distickstofftetroxid entstanden waren, wurde durch Parallelsynthese gesichert. Die Darstellung erfolgte dabei nach der Methode von Finkelstein¹⁵⁶⁾, der für die Salze keine Schmelzpunkte angibt.

155) M.C.Ford u. W.A.Waters, J.Chem.Soc. 1952, 2245

156) M.Finkelstein, J.Org.Chem. 27, 4076 (1962)

C.A. 58, 7968b (1963)

Dazu löst man das entsprechende Phosphoniumhalogenid in Wasser und versetzt unter Rühren mit der äquimolaren Menge Silbernitratlösung. Das ausgefallene Silberhalogenid wird abfiltriert und das Phosphoniumnitrat mit Methylenchlorid oder Chloroform aus der wässrigen Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Methylenchlorid- bzw. Chloroformphase über Magnesiumsulfat wird die Lösung eingeeengt und das Phosphoniumnitrat mit Äther ausgefällt. Durch nochmaliges Umfällen aus Methylenchlorid/Äther und Trocknen der Kristalle im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur erhält man die reinen Salze in einer Ausbeute von 90 bis 98 %. Die Verbrennungsanalysen der auf diese Weise dargestellten Phosphoniumnitrate lieferten für den Kohlenstoff stets Werte, die um 1 bis 2 % unter den berechneten lagen.

Dargestellte Phosphoniumnitrate $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{P}^+ - \text{R} \right] \text{NO}_3^-$

R	Schmp. in °C
$\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	191-193 Zers.
$\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OCH}_3$	140
$\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$	194 Zers.
$\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$	158
$\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5$	192 Zers.

3.2) Darstellung der Alkyliden-triphenylphosphorane

Zur Gewinnung der Alkyliden-triphenylphosphorane läßt man auf das entsprechende Phosphoniumhalogenid ein Äquivalent einer hinreichend starken Base einwirken. Dabei wird ein an das α -Kohlenstoffatom gebundenes Proton eliminiert, wobei sich das Phosphinalkylen bildet.

Während die Basizität einer verdünnten Natronlauge bereits ausreicht, um die gegen Luft und Wasser beständigen, über eine α -ständige Carbonylgruppe stabilisierten Phosphinalkylene aus den Phosphoniumsalzen frei zu setzen²³⁾, bewährte sich bereits bei der Darstellung des Crotyliden-triphenylphosphorans die Alkoholat-Methode weit besser. Die stark basischen, alkylsubstituierten Methylentriphenylphosphorane, das Benzyliden-triphenylphosphoran und die Allyliden-triphenylphosphorane einschließlich des 2.3-Dehydrocyclohexyliden-triphenylphosphorans wurden nach der Natriumamid-Methode dargestellt.

a) Die Alkoholat-Methode²⁰⁾

Hier verwendet man ein Alkalialkoholat, meist Natriumäthylat oder Kalium-tert.-butylat als Protonenfänger. Dabei bringt man in einem inerten, wasserfreien Lösungsmittel (Alkohol, Benzol, Äther oder Tetrahydrofuran) das Alkoholat und das Phosphoniumsalz zusammen und rührt die Suspension bis zur Einstellung des Gleichgewichtes Ylid-Phosphoniumalkoholat. Die so erhaltene Suspension kann unmittelbar zur Umsetzung mit dem Nitrierungsmittel eingesetzt werden.

b) Natriumamid-Methode¹⁶⁾

Zu einer blauen Lösung von Natrium in trockenem flüssigen Ammoniak fügt man katalytische Mengen Eisen(III)-nitrat, wobei sich alsbald unter Wasserstoffentwicklung das graue Natriumamid bildet. Während und nach der Zugabe der äquimolaren Menge des Phosphoniumsalzes wird die Suspension mit einem Magnetrührer kräftig gerührt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen. Nachdem das Ammoniak über ein Quecksilberventil abgedampft ist, wird der Rückstand mit absolutem Benzol oder absolutem Tetrahydrofuran ausgekocht, vom unlöslichen Natriumhalogenid abgesaugt und das im Filtrat gelöste Phosphoran ohne vorherige Isolierung mit dem entsprechenden Reaktionspartner zur Umsetzung gebracht.

Alle Arbeiten müssen wegen der Empfindlichkeit der Phosphorane unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Stickstoffschutz durchgeführt werden.

3.2.1) Darstellung von Triphenylphosphin-dicyanmethylen und Triphenylphosphin-bis-benzolsulfonyl-methylen⁴⁾

Diese besonders stabilen Phosphorane lassen sich nicht mehr aus den quartären Salzen mit Hilfe einer Base darstellen. Sie werden durch Reaktion von Triphenylphosphin-dichlorid mit der entsprechenden Methylenverbindung in Gegenwart von Triäthylamin dargestellt.

250 mmol Triphenylphosphin (65,5g) werden in 700 ml absol. Benzol gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0°C mit der Lösung von 250 mmol Chlor (17,70g) in absol. Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt. Dann gibt man 600 mmol Triäthylamin (42,60g) in 200 ml wasserfreiem Benzol dazu, schließlich 250 mmol der entsprechenden Methylenkomponente.

Der Ansatz wird 10-15 Min. auf 80°C (im Falle des Dicyanmethylen 60°C) erhitzt, dann abgekühlt und vom Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt.

Das Triphenylphosphin-bis-benzolsulfonyl-methylen wird aus der benzolischen Lösung durch Einengen und Anreiben mit Methanol in reiner Form erhalten.

Schmp.(Chlorbenzol) 268°C Lit. 267-269°C

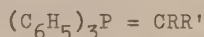
Das Triphenylphosphin-dicyanmethylen wird aus dem eingengten Reaktionsgemisch durch Anreiben mit wenig Methanol gewonnen. Zur Reinigung wird die alkoholische Lösung mit Tierkohle aufgeköcht und aus Äthanol umkristallisiert.

Schmp.(Äthanol) 188°C Lit. 187-188°C

3.2.2) Darstellung disubstituierter Methylen-triphenylphosphorane aus monosubstituierten durch Umsetzung mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Chlorameisensäureäthylester^{86-88,121,157)}

Zu einer siedenden benzolischen Lösung von Benzyliden-triphenylphosphoran läßt man unter Rühren und unter Stickstoffschutz ein halbes Äquivalent Acetylchlorid (Benzoylchlorid, Chlorameisensäureäthylester), gelöst in absol. Benzol, langsam zutropfen. Die Reaktion ist dann beendet, wenn die rote Farbe des Benzyliden-triphenylphosphorans verschwindet. Anschließend, der Stickstoffschutz kann nun entfallen, wird vom ausgefallenen Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid abgesaugt und das entsprechende Phosphoran durch Einengen der benzolischen Lösung und Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester in reiner Form erhalten.

Methylen triphenylphosphorane^{86-88, 121, 157)}



R	R'	Schmp. in °C (Schmp. Lit.)	Ausb. in % (Ausb. Lit.)
CO - CH ₃	C ₆ H ₅	166-167 (166-168)	70 (73)
CO - C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	194 (192-194)	65 (64)
CO - OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	156 (155)	75 (83)
CO - C ₆ H ₅	CH ₃	171 (170-172)	70 (71)

3.3) Darstellung der Nitrierungsmittel

3.3.1) Distickstofftetroxid aus Blei(II)-nitrat¹⁵⁸⁻¹⁶¹⁾

Zur Darstellung von reinem Distickstofftetroxid wird fein pulverisiertes Bleinitrat mehrere Stunden im Hochvakuum in der Trockenpistole über Phosphorpentoxid

157) H.J.Bestmann u. H.Schulz, Angew.Chem. 75, 27 (1963)

158) M.Bodenstein, Z.Phys.Chem. 100, 68 (1922)

159) A.Klemenc u. J.Rupp, Z.Anorg.Allg.Chem. 194, 51 (1930)

160) Ph.A.Guye u. G.J.Druginin, J.Chim.Phys. 8, 489 (1916)

161) F.E.C.Scheffer u. C.P.Treub,
Z.Phys.Chem. 81, 308 (1913)

bei 110 bis 120°C getrocknet. Anschließend füllt man das Nitrat in ein Gefäß aus schwer schmelzbarem Glas und erhitzt bis zum Beginn der Gasentwicklung. Die Temperatur wird nun so gehalten, daß ein gleichmäßiger Gasstrom eines Gemisches aus Sauerstoff, Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid entsteht. Die Gase werden durch eine auf -75°C gehaltene Kühlfalle geleitet, wobei sich das Distickstofftetroxid in Form von hellgrünen bis farblosen Kristallen abscheidet.

Zur Verarbeitung wird das flüssige Distickstofftetroxid bei -5°C in absolutes Tetrahydrofuran, das auf -20°C vorgekühlt ist, mit einer Fortuna-Pipette eingetragen. Die tiefblaue Lösung des Nitrierungsmittels kann dann unmittelbar zur Reaktion mit den Phosphinalkylenen eingesetzt werden.

3.3.2) Salpetersäureäthylester

Zur Darstellung von Salpetersäureäthylester läßt man konzentrierte Salpetersäure, die vollkommen frei von Stickstoffoxiden sein muß, auf Äthylalkohol einwirken^{162,163)}. Im einzelnen richtet man sich am besten nach der in Gattermann-Wieland beschriebenen Vorschrift¹⁶⁴⁾.

Sdp. 86°C (Lit. 86°C)

Ausb. 70 %

162) E.G.Cowley u. J.E.Partington, J.Chem.Soc. 1933, 1252

163) Millon, Liebigs Ann.Chem. 47, 373 (1843)

164) L.Gattermann - T.Wieland, "Die Praxis des organischen Chemikers" de Guyter 1962, S.134

3.4) Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen
mit Distickstofftetroxid

3.4.1) Umsetzungen, bei denen Nitrierung am α -Kohlen-
stoffatom eintritt

3.4.1.1) Darstellung von 2-Nitro-2-nitroso-propion-
säureäthylester

Zu einer Lösung von 50 mmol Triphenylphosphin-[1-methyl-carbäthoxy]-methylen (18,1g) läßt man unter kräftigem Rühren bei -75°C eine Lösung von 50 mmol Distickstoff-tetroxid (3,1ml bei -5°C) in absolutem Tetrahydrofuran langsam zutropfen. Dabei erhält man eine blaugrüne Lösung, die sich beim Stehenlassen innerhalb einiger Stunden entfärbt. Zur Gewinnung des Pseudonitrols wird das Reaktionsgemisch unmittelbar nach erfolgter Umsetzung erwärmt und bei 30°C und 80 Torr das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden blaugrünen Öl erhält man durch weitere Destillation unter vermindertem Druck den 2-Nitro-2-nitroso-propionsäureäthylester zunächst in monomerer Form als tiefblaue Flüssigkeit. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur im Destillationskolben 70°C nicht übersteigt, da sich bereits bei 75 bis 80°C das Pseudonitrol spontan zersetzt. Wegen der außerordentlich leichten Flüchtigkeit der Pseudonitrole mit Lösungsmitteldämpfen sind die Ausbeuten hier gering. Aus dem gleichen Grund konnten über diesen Darstellungs-
weg keine exakten Analysenwerte erhalten werden.

Ausb. 1,74 g (20 %)

Sdp. $\approx 60^{\circ}\text{C}$ / 18 Torr (in der Lit.¹⁰³⁾ wird kein
Siedepunkt angegeben)

IR (100 %): $1750\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ (Estercarbonyl), 1585 cm^{-1} (NO_2as), 1565 cm^{-1} (NO), 1350 cm^{-1} (NO_2s)

3.4.1.2) Darstellung von 2-Nitro-2-nitroso-buttersäure-äthylester

Eine Lösung von 50 mmol Triphenylphosphin-[1-äthyl-carbäthoxy]-methylen (18,80g) setzt man nach der oben beschriebenen Methode mit 50 mmol Distickstofftetroxid (3,10 ml bei -5°C) um.

Ausb. 1,42 g (15 %)

Sdp. $\approx 60^\circ\text{C}$ / 16Torr (in der Lit. kein Sdp. angegeben)

IR (CHCl_3): 1715 cm^{-1} (Estercarbonyl), 1575 cm^{-1} (NO_2as ; Schulter), 1555 cm^{-1} (NO), 1360 cm^{-1} (NO_2s)

3.4.1.3) Umsetzung von Triphenylphosphin-[1-methyl-benzoyl]-methylen mit Distickstofftetroxid

30 mmol Triphenylphosphin-[1-methyl-benzoyl]-methylen (11,80g) werden nach der unter 3.4.1.1) angegebenen Vorschrift mit 30 mmol Distickstofftetroxid (1,86 ml bei -5°C) zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht eine grüne Lösung, aus der man zunächst bei 30°C und 80Torr das Tetrahydrofuran abdestilliert. Bei der weiteren Destillation im Vakuum erhält man das 1-Phenyl-propandion-(1.2) als gelbes Öl. Aus dem dunkelbraunen zähflüssigen Destillationsrückstand lassen sich anschließend außer 7,21g Triphenylphosphinoxid (92%) keine weiteren Verbindungen mehr isolieren.

Ausb. 0,48 g (11 %)

Sdp. $84^\circ\text{C}/12\text{Torr}$ (Lit. $114^\circ\text{C}/20\text{Torr}$)

3.4.1.4) Darstellung von Äthylnitrolsäure

50 mmol (18,55 g) Äthyl-triphenylphosphoniumbromid werden nach der Natriumamid-Methode zum Ylid umgesetzt. Zu der Lösung des Phosphorans in absolutem Tetrahydrofuran läßt man unter Rühren und Stickstoffschutz bei -45°C eine Lösung von 50 mmol Distickstofftetroxid (3,10 ml bei -5°C) in absolutem Tetrahydrofuran langsam zutropfen. Anschließend destilliert man bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck den größten Teil des Lösungsmittels ab und schüttelt die Restlösung mit 2N Natronlauge aus. Dabei färbt sich die wässrige Phase, bedingt durch das Natriumsalz der Äthylnitrolsäure, blutrot. Zur Isolierung der freien Nitrolsäure überschichtet man die abgetrennte wässrige Phase mit Äther und versetzt so lange mit 2N Salzsäure, bis die rote Farbe gerade verschwindet. Beim Durchschütteln geht die Äthylnitrolsäure in die ätherische Phase und wird daraus durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen.

Ausb. 2,10g (41 %)

Schmp.(aus Äther) 82°C (weiße Kristalle)

Lit.Schmp. 84°C Zers.

Mischschmp. mit authentischem Material 82°C

3.4.1.5) Darstellung von Cyanameisensäureäthylester

Eine Lösung von 50 mmol Triphenylphosphin-carbäthoxymethylen (17,40g) in absolutem Tetrahydrofuran wird bei -45°C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 25 mmol Distickstofftetroxid (1,55 ml bei -5°C) versetzt. Anschließend rührt man noch unter allmählicher Erwärmung

des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur über Nacht weiter, wobei 9,10 g (92 %) Carbäthoxymethyl-triphenylphosphoniumnitrat ausfallen. Aus der filtrierten Lösung gewinnt man durch Abdestillieren des Lösungsmittels den Cyanameisensäureäthylester.

Ausb. 1,81 g (73 %)

Sdp. 116°C

Lit. 115-116°C

3.4.1.5a) Verseifung des Cyanameisensäureäthylesters

5 mmol Cyanameisensäureäthylester (0,49 g) werden mit 10 ml 2N Natronlauge vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird unmittelbar aus der Verseifungslösung auf Oxalat geprüft.

Nachweis als $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Dazu wird die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert. Beim Zutropfen einer Calciumchloridlösung fällt das schwer lösliche Calciumoxalat aus.

Nachweis durch Reduktion von Manganat(VII):

Dazu wird die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Zutropfen einer wässrigen Kaliumpermanganat-Lösung wird diese augenblicklich entfärbt und Kohlendioxid freigesetzt.

3.4.1.6) Darstellung von Benzoylcyanid

Läßt man zu einer Lösung von 17,8 mmol Benzoyl-methylen-triphenylphosphoran (6,80g) in absolutem Tetrahydrofuran bei -80°C eine Lösung von 10 mmol Distickstofftetroxid (0,62 ml bei -5°C) unter Rühren und Ausschluß

von Feuchtigkeit langsam zutropfen und erwärmt anschließend allmählich auf Raumtemperatur, so fallen 3,95 g (100%) Benzoyl-methyl-triphenylphosphoniumnitrat aus. Nach Filtration gewinnt man durch Destillation des Filtrates unter vermindertem Druck das Benzoylcyanid.

Ausb. 1,10g (94%)

Sdp. 110°C / 30 Torr

Schmp. 34°C (farblose Blättchen) Lit. 34°C

3.4.1.7) Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid

50 mmol Benzyl-triphenylphosphoniumbromid (21,65 g) werden nach der Natriumamidmethode zum Ylid umgesetzt. Zu der Lösung des Phosphorans in absolutem Tetrahydrofuran läßt man unter Rühren und Stickstoffschutz bei -75°C eine Lösung von 30 mmol Distickstofftetroxid (1,86 ml bei -5°C) langsam zutropfen. Dabei färbt sich die zunächst rote Phosphoranlösung dunkelbraun. Anschließend wird noch zwei Stunden weitergerührt, wobei man das Reaktionsgemisch allmählich erwärmen läßt.

Zur Aufarbeitung versetzt man die Reaktionslösung mit Äther, wobei 9,50 g (93 %) Benzyl-triphenylphosphoniumnitrat ausfallen. Durch Destillation des Filtrates erhält man das Benzonitril zusammen mit geringen Mengen an Benzaldehyd. Aus dem schwarzen Destillationsrückstand lassen sich lediglich noch 6,05 g (91,5 %) Triphenylphosphinoxid isolieren.

Ausb. an Benzonitril: 0,70g (28 %)

Sdp. 80°C / 17Torr Lit. 70°C / 10Torr

3.4.1.8) Umsetzung von Acetyl-methylen-triphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid

Wird eine Lösung von 50 mmol Acetyl-methylen-triphenylphosphoran (15,90 g) in absolutem Tetrahydrofuran bei -80°C unter Rühren und Stickstoffschutz mit einer Lösung von 25 mmol Distickstofftetroxid (1,55 ml bei -5°C) tropfenweise versetzt, so färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst rosa. Beim allmählichen Erwärmen auf Raumtemperatur verschwindet die Farbe wieder und es bleibt ein weißer Niederschlag von 1,50 g Acetyl-methyl-triphenylphosphoniumnitrat bestehen.

Zur Aufarbeitung des Filtrates wird destilliert, wobei zunächst bei 26°C reiner Cyanwasserstoff übergeht. Aus der eingengten Lösung erhält man eine weitere Fraktion des Phosphoniumnitrates und schließlich durch weitere Destillation reinen Eisessig.

Gesamtausb. an Acetyl-methyl-triphenylphosphoniumnitrat: 4,50 g (24 %)

Ausb. an Eisessig: 2,10 g (70 %)

Sdp. (Eisessig): 118°C Lit. $118,5^{\circ}\text{C}$

Ausb. an Cyanwasserstoff: 0,50 g (37 %)

Sdp. (Cyanwasserstoff): 26°C Lit. 26°C

3.4.1.8a) Prüfung auf Acetylcyanid in der Reaktionslösung

Zu diesem Zweck wird ein Teil der Reaktionslösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt und 10 min bei 70°C verseift, wobei Ammoniumchlorid neben Brenztraubensäure entstehen sollte

Eine Probe des Hydrolysats wird mit einer Spatelspitze Magnesiumstaub versetzt, wodurch vorhandene Brenztraubensäure zu Milchsäure reduziert wird. Die entstandene Milchsäure kann dann mit p-Hydroxydiphenyl durch eine hochempfindliche Farbreaktion¹¹¹⁾ nachgewiesen werden.

Aus dem negativen Ausfall dieses Testes kann geschlossen werden, daß sich kein Acetylcyanid mehr in der Reaktionslösung befunden hat.

3.4.1.8b) Nachweis von Cyanwasserstoff

Nimmt man einen Tropfen des bei 26°C übergegangenen Cyanwasserstoffes in einem ml Wasser auf, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure an und gibt dann überschüssige Silbernitratlösung zu, so erhält man einen weißen Niederschlag von Silbercyanid.

Zu einem Tropfen des Cyanwasserstoffes gibt man 1 ml 1 %ig. Eisen(II)-sulfatlösung und erhitzt kurz zum Sieden. Anschließend versetzt man mit einigen Tropfen verdünnter Eisen(III)-chloridlösung und säuert danach mit halbkonzentrierter Salzsäure an, worauf eine tiefblaue Färbung durch Berliner Blau entsteht.

3.4.1.9) Umsetzung von Propionyl-methyltriphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid

Die Umsetzung erfolgt hier auf gleiche Weise wie unter 3.4.1.8) . Man isoliert entsprechend das Propionyl-methyl-triphenylphosphoniumnitrat, Propionsäure und Cyanwasserstoff.

Ausb. an Propionsäure: 2,00 g (54%)

Sdp. 141°C Lit. 141,35°C

Ausb. an Cyanwasserstoff: 0,49 g (36%)

Sdp. (Cyanwasserstoff): 26°C Lit. 26°C

Ausb. an Propionyl-methyl-triphenylphosphoniumnitrat:
5,10 g (26%)

3.4.2.) Umsetzungen, bei denen die Nitrierung nicht am
 α -Kohlenstoffatom eintritt

3.4.2.1.) Darstellung von p-Nitrophenyl-benzoyl-methylen-
triphenylphosphoran

Läßt man zu einer Lösung von 30 mmol Phenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran (14,00 g) in absolutem Tetrahydrofuran eine Lösung von 35 mmol (Überschuß) Distickstofftetroxid (2,17 ml bei -5°C) bei -75°C langsam zutropfen und erwärmt anschließend innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur, so erhält man eine tiefrote Lösung. Die Reaktionslösung wird nun auf etwa 100 ml eingeeengt und tropfenweise mit Äther versetzt, wobei man ständig mit dem Glasstab reibt, bis die Kristallisation beginnt. Dabei fallen 6,40 g (85 %) Phenyl-benzoyl-methyl-triphenylphosphoniumnitrat aus. Die Restlösung wird vollständig vom Tetrahydrofuran befreit und aus dem resultierenden Öl durch Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester das p-Nitrophenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran gewonnen. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man am besten aus Äther um.

Ausb. 6,25 g (83 %)

Schmp.(Äther) 194⁰(Zers.) dunkelrote Nadeln

IR(100 %): 1570 cm⁻¹ (Carbonyl), 1490 - 1500 cm⁻¹ (NO₂as),
1260 - 1350 cm⁻¹ (NO₂s ; C-O) -- MS(70eV): m/e = 501(M⁺)

Analyse: C₃₂H₂₄NO₃P (501)

Ber. C 76,25 H 4,97 N 2,79

Gef. C 75,92 H 4,90 N 2,80

3.4.2.1a) Pyrolyse von p-Nitrophenyl-benzoyl-methylen=triphenylphosphoran

2,00 g p-Nitrophenyl-benzoyl-methylen-triphenylphosphoran (4,0 mmol) werden in einem rotierenden Kugelrohr im Vakuum bei 5 Torr auf 210⁰C erhitzt. Dabei zersetzt sich das Ausgangsprodukt und 1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-acetylen destilliert gemeinsam mit Triphenylphosphinoxid über. Die beiden Reaktionsprodukte, die in der Apparatur sofort wieder erstarren, werden in siedendem Äther aufgenommen und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel das Triphenylphosphinoxid größten Teils abgetrennt. Anschließend kristallisiert man noch mehrmals aus Methanol um, wobei das 1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-acetylen analysenrein anfällt.

Ausb. 0,80 g (90 %)

Schmp.(Methanol) 113⁰C gelbe Kristalle

IR(KBr): 2400 cm⁻¹ (C≡C), 1583 cm⁻¹ (Aryl-H Gerüst),
1492 cm⁻¹ (NO₂as), 1325 cm⁻¹ (NO₂s)
MS(70eV): m/e = 223(M⁺)

Analyse: C₁₄H₉NO₂ (223)

Ber. C 75,40 H 4,03 N 6,28

Gef. C 75,41 H 4,10 N 6,42

3.4.2.1b) Darstellung von p-Nitrophenyl-benzoyl-methylen-triphenylphosphoran durch Benzoylierungsreaktion

Nach der unter 3.2.2) aufgeführten Vorschrift werden 20 mmol p-Nitrobenzyliden-triphenylphosphoran (7,94 g) in absolutem Benzol mit 10 mmol Benzoylchlorid (1,40 g) umgesetzt. Dabei fallen 4,02 g (92 %) p-Nitrobenzyl-triphenylphosphoniumchlorid aus. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert man wenig p-Nitrophenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran aus dem Filtrat, durch Zugabe von Essigsäureäthylester. Aus der Restlösung gewinnt man durch Einengen und Umkristallisieren aus Methanol das als Hauptprodukt entstandene 1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-acetylen.

Ausb. an p-Nitrophenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran: 0,60 g (12 %)

Schmp.-Mischschmp. 194°C (Zers.)

Ausb. an Acetylderivat: 1,10 g (49 %)

Schmp.-Mischschmp. 113°C

3.4.2.1c) Bromierung von p-Nitrophenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran

10 mmol p-Nitrophenyl-benzoyl-methylentriphenylphosphoran (5,01 g) werden in 30 ml absolutem Chloroform gelöst, 5,00 g Brom (Überschuß) hinzugegeben und das Gemisch 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Broms und des Chloroforms erhält man ein braunes Öl, das man durch Zugabe von einigen Tropfen

Methanol zur Kristallisation bringen kann. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Methanol, wobei man das Bromierungsprodukt in Form von gelben Kristallen isoliert, die bereits unterhalb des Schmelzpunktes Brom abspalten.

Ausb. 6,50 g (91 %)

Schmp.(Methanol) 189-190°C (Zers.) gelbe Kristalle

IR(KBr): 1670 cm^{-1} (Carbonyl), 1593 cm^{-1} (Aryl-H Gerüst), 1525 cm^{-1} (NO_2 as), 1350 cm^{-1} (NO_2 s)

MS(70eV): m/e = 462(3 Br), 382(2 Br), 302(1 Br)

Analyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{Br}_4\text{NO}_3\text{P}$

Ber. C 46,83 H 2,69 N 1,79 Br 38,9

Gef. C 46,80 H 2,89 N 1,60 Br 37,5

3.4.2.2) Darstellung von p-Nitrophenyl-carbäthoxy-methylentriphenylphosphoran

50 mmol Phenyl-carbäthoxy-methylentriphenylphosphoran (21,20 g) werden mit 35 mmol Distickstofftetroxid (2,7 ml bei -5°C) auf die gleiche Weise wie unter 3.4.2.1) beschrieben, zur Reaktion gebracht. Bei gleicher Aufarbeitung isoliert man entsprechend das Phosphoniumnitrat neben dem Nitrierungsprodukt.

Ausbeute an Phenyl-carbäthoxy-methyl-triphenylphosphoniumnitrat: 9,40 g (79 %)

Ausbeute an p-Nitrophenyl-carbäthoxy-methylentriphenylphosphoran: 9,50 g (81 %)

Schmp. 199,5°C orangerote Kristalle

IR(KBr): 1642 cm⁻¹ (Estercarbonyl), 1580 cm⁻¹ (Aryl-H Gerüst), 1490 cm⁻¹ (NO₂as), 1305 cm⁻¹ (NO₂s)

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 9,20 (t, CH₃), 6,13 (q, CH₂), 3,05 (mc, Aryl-H), 2,50 (mc, Aryl-H) -- MS(70eV): m/e = 469(M⁺)

Analyse: C₂₈H₂₄NO₄P (469)

Ber. C 71,70 H 5,11 N 2,97

Gef. C 71,43 H 5,15 N 3,07

3.4.2.3) Darstellung von p-Nitrophenyl-acetyl-methyl-triphenylphosphoniumnitrat

Eine Lösung von 50 mmol Phenyl-acetyl-methylentriphenylphosphoran (19,70 g) wird bei -30°C unter Rühren mit einer Lösung von 50 mmol Distickstofftetroxid (3,1 ml bei -5°C) in absolutem Tetrahydrofuran tropfenweise versetzt. Dabei fallen aus der Reaktionslösung 7,00 g (31,5 %) Phenyl-acetyl-methyl-triphenylphosphoniumnitrat in Form von weißen Kristallen aus. Nach dem Filtrieren gewinnt man aus der roten Reaktionslösung durch Abdestillieren des größten Teils des Lösungsmittels und tropfenweiser Zugabe von etwas Äther, unter Anreiben, das p-Nitrophenyl-acetyl-methyl-triphenylphosphoniumnitrat. Die weitere Reinigung erfolgt am besten durch Umkristallisieren aus einem Essigsäureäthylester-Methanol Gemisch.

Ausb. 12,80 g (51 %, bezogen auf das Ausgangsyld)

Schmp. 146°C blaßgelbe Kristalle

IR(KBr): 3000 - 2500 cm^{-1} (O-H), 1710 cm^{-1} (Carbonyl),
1600 cm^{-1} (Aryl-H Gerüst), 1515 cm^{-1} (NO_2 as), 1380 -
1330 cm^{-1} (NO_2 s ; NO_3^+) -- $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 7,90$
(s, CH_3), 2,60 (mc, Aryl-H) -- MS(70eV): m/e = 439
($\text{M}^+ - 63(=\text{HNO}_3)$)

Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$ (502)

Ber. C 64,74 H 4,58 N 5,57

Gef. C 64,89 H 4,67 N 5,41

3.4.2.4) Darstellung von p-Nitrophenyl-acetyl-methylen= triphenylphosphoran

10 mmol (5,02 g) des in kaltem Wasser nur wenig löslichen p-Nitrophenyl-acetyl-methyl-triphenylphosphonium-nitrates werden in 50 ml 0,5N Schwefelsäure aufgenommen und danach mit 2N Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Dabei fällt das p-Nitrophenyl-acetyl-methylentriphenylphosphoran in Form von gelborangen Flocken aus, die man absaugt, mit destilliertem Wasser nachwäscht und im Vakuum über Phosphorpentoxid trocknet. Zur weiteren Reinigung wird am besten aus Äther umkristallisiert.

Ausb. 4,30 g (98 %)

Schmp.(Äther) 157,5°C orangegelbe Kristalle

IR(KBr): 1580 cm^{-1} (Aryl-H Gerüst), 1505 cm^{-1} (NO_2 as;
Carbonyl), 1320 cm^{-1} (NO_2 s) -- $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 7,99$
(s, CH_3), 2,65 (Aryl-H, mc) -- MS(70eV): m/e = 439 (M^+)

Analyse: $C_{27}H_{22}NO_3P$ (439)

Ber. C 73,94 H 5,03 N 3,19

Gef. C 73,86 H 5,17 N 3,22

3.4.2.5) Darstellung von 3-Nitro-3-carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphoran

Zu einer Lösung von 50 mmol Natriumäthylat in 250 ml absolutem Tetrahydrofuran werden 50 mmol 3-Carbomethoxy-allyl-triphenylphosphoniumbromid (22,05 g) unter kräftigem Rühren portionsweise zugegeben. Zu diesem Gemisch, in dem das 3-Carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphoran teilweise ungelöst vorliegt, wird bei $-75^{\circ}C$ eine Lösung von 25 mmol Distickstofftetroxid (1,55 ml bei $-5^{\circ}C$) in absolutem Tetrahydrofuran langsam, unter Rühren, zugetropft. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch braun. Anschließend wird noch über Nacht weiter gerührt, wobei man das Reaktionsgemisch allmählich auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Dabei scheiden sich 9,60g (91 %) 3-Carbomethoxy-allyl-triphenylphosphoniumnitrat ab. Nach Abfiltrieren des Phosphoniumnitrates wird die Reaktionslösung eingeengt, etwas Essigsäureäthylester zugesetzt und durch Abkühlung im Eisbad das gelbe 3-Nitro-3-carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphoran zur Kristallisation gebracht. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Methanol.

Ausb. 10,02 g (97 %)

Schmp.(Methanol) $209^{\circ}C$ gelbe Kristalle

IR(KBr): 1700 (1658) cm^{-1} (Esterecarbonyl), 1555 cm^{-1} (NO_2 as), 1300 cm^{-1} (NO_2 s) -- MS(70eV): $m/e = 405$ (M^+)
 1H -NMR($CDCl_3$): = 6,33 (s, OCH_3), 3,19 (d,d $J_{AX} = 16$ Hz, $J_{BX} = 27$ Hz Olefin-H) 2,40 (mc, Olefin-H; Aryl-H)

Analyse: $C_{23}H_{20}NO_4P$ (405)

Ber. C 68,15 H 4,93 N 3,44

Gef. C 68,19 H 4,91 N 3,28

3.5) Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Äthylnitrat

3.5.1) Reaktion von Äthyliden-triphenylphosphoran mit Äthylnitrat

60 mmol Äthyl-triphenylphosphoniumbromid (22,26 g) werden nach der Natriumamid-Methode zum Ylid umgesetzt. Zu der Lösung des Äthyliden-triphenylphosphorans in absolutem Benzol läßt man bei 5°C eine Lösung von 20 mmol Äthylnitrat (1,82 g) im gleichen Lösungsmittel unter Rühren langsam zutropfen. Dabei setzt augenblicklich eine exotherme Reaktion ein und die zunächst rote Phosphoranlösung verfärbt sich nach dunkel rotbraun. Nach erfolgter Zugabe wird noch zwei Stunden bei 5°C weiter gerührt und anschließend das ausgefallene Äthyl-triphenylphosphoniumnitrit unter Stickstoffschutz abfiltriert. Aus dem Filtrat wird unter vermindertem Druck das Benzol abdestilliert und der auf 0°C abgekühlte ölige Rückstand mit einigen Tropfen absolutem Methanol von -20°C versetzt. Beim Anreiben dieses Gemisches fällt das Triphenyl-[methyl-(2.3-dimethyl-aziridinyl-(2))-methylen]-phosphoran in Form von weißen Kristallen aus. Die Kristalle werden auf einer Glasfritte abgesaugt und mit wenig absolutem Methanol von -20°C nachgewaschen. Dabei fällt die Verbindung analysenrein an.

Ausb. an Äthyl-triphenylphosphoniumnitrit: 0,40 g (2 %)

Ausb. an Triphenyl-[methyl-(2,3-dimethyl-aziridinyl-(2))-methylen]-phosphoran : 1,10 g (16,5 %)

Schmp. 126°C

IR(KBr): 3350 cm^{-1} (N-H), 2940 - 2860 cm^{-1} (Alkyl C-H), 1370 cm^{-1} (CH_3 sym.Def.), 734 cm^{-1} (N-H wagging)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 9,30$ (d, $J = 9$ Hz, CH_3), 8,65 (d, $J = 23$ Hz, CH_3), 8,60 (d, $J = 16$ Hz, CH_3), 8,07 (d, $J = 16$ Hz, N-H), 6,55 (mc, C-H), 3,00 (mc, Aryl-H)

MS(70eV): $m/e = 359$ (M^+), 179,5 (M^{++})

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NP}$ (359)

Ber. C 80,22 H 7,25 N 3,90

Gef. C 79,71 H 7,51 N 3,74

3.5.2) Nitrierung in Allylstellung

3.5.2.1) Darstellung von 3-Nitro-allyliden-triphenylphosphoran

50 mmol Allyl-triphenylphosphoniumbromid (19,15 g) werden nach der Natriumamid-Methode zum Ylid umgesetzt. Zu der Lösung des Allyliden-triphenylphosphorans in absolutem Benzol wird bei 5°C unter Rühren und Stickstoffschutz tropfenweise eine Lösung von 50 mmol Äthylnitrat (4,55 g), im gleichen Lösungsmittel, zugesetzt. Nach erfolgter Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch noch drei Tage ohne Kühlung stehen, wobei sich aus der dunklen Lösung ein zähflüssiges dunkelbraunes Öl abscheidet. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wird das Öl noch

im Schlenkrohr mit einigen Tropfen Methanol versetzt und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht. Zur weiteren Reinigung wird das 3-Nitro-allyliden-triphenylphosphoran noch mehrmals aus wenig Methanol umkristallisiert.

Ausb. 8,03 g (46 %)

Schmp. 174°C (Zers.) ockerfarbene Kristalle

IR(KBr): 1530 cm⁻¹ (NO₂as), 1340 cm⁻¹ (NO₂s)

MS(70eV): m/e = 347 (M⁺)

Analyse: C₂₁H₁₈NO₂P (347)

Ber. C 72,61 H 5,19 N 4,03

Gef. C 72,24 H 5,40 N 4,34

3.5.2.2) Darstellung von 3-Nitro-cinnamyliden-triphenylphosphoran

Wird eine Lösung des aus 50 mmol Cinnamylidyl-triphenylphosphoniumbromid (22,95 g) nach der Natriumamid-Methode dargestellten Phosphorans, wie oben beschrieben, mit 50 mmol Äthylnitrat (4,55 g) versetzt, so findet zunächst keine Reaktion statt. Die rote Farbe der Phosphoranlösung bleibt unverändert. Erhitzt man das Reaktionsgemisch nun zwei Stunden unter Stickstoffschutz zum Sieden, so färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand abgekühlt und durch vorsichtige Zugabe von etwas Essigsäureäthylester das 3-Nitro-cinnamyliden-triphenylphosphoran zur Kristallisation gebracht. Anschließend wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 9,50 g (43 %)

Schmp. 256°C (Zers.) ockergelbe Kristalle

IR(KBr): 1530 cm⁻¹ (NO₂as), 1350 cm⁻¹ (NO₂s)

MS(70eV): m/e = 423 (M⁺)

Analyse: C₂₇H₂₂NO₂P (423)

Ber. C 76,61 H 5,20 N 3,31

Gef. C 76,06 H 5,22 N 3,22

3.5.2.3) Darstellung von 3-Nitro-crotyliden-triphenylphosphoran

Nach der unter 3.5.2.1) angegebenen Vorschrift werden 50 mmol Crotyliden-triphenylphosphoran, die aus 50 mmol Crotylidyl-triphenylphosphoniumbromid (19,85 g) nach der Natriumamid-Methode dargestellt wurden, mit 50 mmol Äthylnitrat (4,55 g) umgesetzt. Nachdem man noch über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt hat, haben sich 13,10 g einer hellgrünen Verbindung abgesetzt. Beim Erhitzen, sowie bei längerem Stehen am Licht werden die grünen Kristalle allmählich gelb. Beim Umkristallisieren aus einem Benzol-Methanol Gemisch sowie beim Umfällen aus Methylenchlorid-Äther erhält man jeweils nur die gelbe Modifikation des 3-Nitro-crotyliden-triphenylphosphorans.

Ausb. 13,10 g (73 %)

Schmp. 214°C (Zers.) gelbe Kristalle

IR(KBr): 1545 cm⁻¹ (NO₂as), 1340 cm⁻¹ (NO₂s)

¹H-NMR(CDCl₃): τ = 7,78 (s, CH₃), 2,45 (mc, Aryl-H;

Olefin-H) -- MS(70eV): m/e = 361 (M⁺)

Analyse: $C_{22}H_{20}NO_2P$ (361)

Ber. C 73,10 H 5,53 N 3,88

Gef. C 72,97 H 5,78 N 3,61

3.5.2.4) Darstellung von 2.3-Dehydro-3-nitro-cyclohexyliden-triphenylphosphoran

50 mmol 2.3-Dehydro-cyclohexylidyl-triphenylphosphoniumbromid (21,15 g) werden nach der Natriumamid-Methode zum Ylid umgesetzt. Die rotbraune Lösung des Phosphorans in absolutem Benzol wird bei 5°C unter Rühren und Stickstoffschutz tropfenweise mit einer Lösung von 50 mmol Äthylnitrat (4,55 g) in 30 ml absolutem Benzol versetzt. Anschließend rührt man bei Raumtemperatur noch über Nacht weiter, wobei das 2,3-Dehydro-3-nitro-cyclohexyliden-triphenylphosphoran in Form von gelben Kristallen ausfällt. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man am besten aus Methanol unter Zugabe von etwas Äther um.

Ausb. 16,00 g (83 %)

Schmp. 205,5°C (Zers.) gelbe Kristalle

IR(KBr): 1525 cm^{-1} (NO_2 as), 1318 cm^{-1} (NO_2 s)

1H -NMR($CDCl_3$): τ = 7,95 (mc, 2 CH_2), 7,10 (t, J = 6Hz, CH_2), 2,30 (mc, Aryl-H), 1,85 (d, J = 20Hz, Olefin-H)

MS(70eV): m/e = 387 (M^+)

Analyse: $C_{24}H_{22}NO_2P$ (387)

Ber. C 74,41 H 5,68 N 3,62

Gef. C 73,50 H 5,72 N 3,59

3.5.2.4a) Alkylierung von 2.3-Dehydro-3-nitro-cyclohexyliden-triphenylphosphoran

10 mmol 2.3-Dehydro-3-nitro-cyclohexyliden-triphenylphosphoran (3,87 g) werden in 30 ml Äthylbromid gelöst und vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird das ausgefallene 1-Äthyl-2.3-dehydro-3-nitro-cyclohexylidyl-triphenylphosphoniumbromid vom überschüssigen Äthylbromid abgesaugt und zur weiteren Reinigung aus Dimethylsulfoxid-Äther oder Methanol-Äther noch zwei bis drei mal umgefällt.

Ausb. 4,50 g (91 %)

Schmp. 253°C (Zers.)

IR(KBr): 1580 cm^{-1} (NO_2 as), 1300 cm^{-1} (NO_2 s)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): τ = 8,00 (mc, CH_3), 7,45 (mc, 4CH_2), 3,32 (d, J = 21Hz, Olefin-H), 2,20 (mc, Aryl-H)

Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{BrNO}_2\text{P}$ (496)

Ber. C 62,90 H 5,44 N 2,82

Gef. C 62,50 H 5,11 N 3,00

3.5.3) Wittig-Reaktion mit 3-Nitro-crotyliden-triphenylphosphoran

3.5.3.1) Darstellung von 2-Nitro-5-[4-nitrophenyl]-pentadien-(2.4)

10 mmol 3-Nitro-crotyliden-triphenylphosphoran (3,61 g) werden zusammen mit 10 mmol 4-Nitro-benzaldehyd (1,51 g) in absolutem Methanol gelöst und drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird abgekühlt und das

ausgefallene 2-Nitro-5-[4-nitrophenyl]-pentadien-(2.4)
vom Lösungsmittel abgesaugt. Durch zweimaliges Um=
kristallisieren aus Methanol erhält man das analysen=
reine Wittig-Produkt.

Ausb. 1,31 g (56 %)

Schmp.(Methanol) 208°C (Zers.) gelbe Kristalle

IR(KBr): 1620 cm^{-1} (C=C Valenz), 1500 cm^{-1} (NO_2 as),
1335 - 1300 cm^{-1} (NO_2 s), 973 cm^{-1} (C-H trans-Olefin)
 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: τ = 7,65 (s, CH_3), 3,30 - 1,80 (m, Aryl-H;
Olefin-H) -- MS(70eV): m/e = 234 (M^+) -- UV(Methanol):
 λ_{max} (log ϵ) = 349 (4,74)
Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (234)

Ber. C 56,42 H 4,28 N 11,97

Gef. C 56,78 H 4,26 N 11,92

3.5.3.2) Darstellung von 2-Nitro-5-[naphthyl-(1)]- pentadien-(2.4)

Nach der oben angegebenen Vorschrift werden 10 mmol
3-Nitro-crotyliden-triphenylphosphoran (3,61 g) mit
10 mmol 1-Naphthaldehyd (1,56 g) durch zwölfstündiges
Kochen unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Anschlie=
ßend wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeeengt und
abgekühlt, wobei sich das 2-Nitro-5-[naphthyl-(1)]-
pentadien-(2.4) in Form von gelben Blättchen abscheidet.
Zur weiteren Reinigung wird am besten aus einem Gemisch
aus Methanol und Methylenchlorid umkristallisiert.

Ausb. 1,05 g (43 %)

Schmp. 132°C gelbe Blättchen

IR(KBr): 1630 cm^{-1} (C=C Valenz), 1500 cm^{-1} (NO_2 as),
 1302 cm^{-1} (NO_2 s), 973 cm^{-1} (C-H trans-Olefin)
UV(Methanol): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 285 (3,498), 378 (3,326)
MS(70eV): m/e = 239 (M^+)

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (239)

Ber. C 75,31 H 5,44 N 5,86

Gef. C 75,41 H 5,47 N 6,05

3.5.3.3) Darstellung von 2-Nitro-5-[4-chlorphenyl]-
pentadien-(2.4)

7,5 mmol 3-Nitro-crotyliden-triphenylphosphoran (2,71 g)
werden mit 7,5 mmol 4-Chlor-benzaldehyd (1,05 g) nach
der unter 3.5.3.1) angegebenen Vorschrift durch vier=
stündiges Kochen unter Rückfluß zur Reaktion gebracht.
Danach wird die Reaktionslösung eingeeengt und in den
Kühlschrank gestellt, wobei das 2-Nitro-5-[4-chlorphe=
nyl]-pentadien-(2.4) sich in Form gelber Kristalle ab=
scheidet.

Ausb. 0,63 g (38 %)

Schmp. 135°C gelbe Kristalle

IR(KBr): 1635 cm^{-1} (C=C Valenz), 1497 cm^{-1} (NO_2 as),
 1300 cm^{-1} (NO_2 s), 975 cm^{-1} (C-H trans-Olefin)
UV(Methanol): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 350 (4,436)
MS(70eV): m/e = 223, 225 (M^+)

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ (223,57)

Ber. C 59,06 H 4,47 N 6,27

Gef. C 59,47 H 4,45 N 6,17

3.5.4) Nitrovinylisierung von Äthyliden-triphenylphosphoranen

3.5.4.1) Darstellung von 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen^{147,150)}

Zu einer Lösung von 500 mmol Natrium (11,5 g) in 500 ml absolutem Äthanol gibt man 100 g Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplex¹⁶⁵⁾ (600 mmol) und 500 mmol Nitromethan (30,5 g). Dann wird 1 - 2 min zum Sieden erhitzt, auf 20°C abgekühlt und im Vakuum eingedampft. Man extrahiert das Reaktionsprodukt mit Methylenchlorid, dampft erneut im Vakuum ein, wäscht mit kaltem Isopropylalkohol und kristallisiert aus Isopropylalkohol um.

Ausb. 34,2 g (59%) Lit. 60 %

Schmp. 104°C Lit. 104°C

3.5.4.2) Darstellung von 1-Methyl-3-nitro-allyliden-triphenylphosphoran

30 mmol Äthyl-triphenylphosphoniumbromid (11,13 g) werden nach der Natriumamid-Methode zum Ylid umgesetzt. Zu der Lösung des Äthyliden-triphenylphosphorans in 200 ml absolutem Benzol wird bei Raumtemperatur unter Rühren und Stickstoffschutz eine Lösung von 30 mmol 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (3,48 g) in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Dabei entsteht ein feiner, flockiger Niederschlag, der sich nach beendeter Umsetzung zäh-viskos absetzt, beim Anreiben aber rasch durchkristallisiert. Das freigesetzte Dimethylamin ist nur teilweise im Lösungsmittel löslich

und tritt zum Teil als Gas aus dem Reaktionsgemisch aus. Die Kristalle des 1-Methyl-3-nitro-allyliden-triphenylphosphorans werden abgesaugt und aus einem Methanol-Äther Gemisch umkristallisiert.

Ausb. 10,10 g (92 %)

Schmp. 204°C (Zers.) gelbe Kristalle

IR(KBr): 1540 cm^{-1} (NO_2 as), 1333 cm^{-1} (NO_2 s)
 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\tau = 8,12$ (d, $J \approx 14,5\text{Hz}$, CH_3), 2,98 (d, $J = 10\text{Hz}$, Olefin-H), 2,35 (mc, Olefin-H; Aryl-H)
MS(70eV): $m/e = 361$ (M^+)

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{P}$ (361)

Ber. C 73,10 H 5,53 N 3,88

Gef. C 73,02 H 5,61 N 3,89

3.5.4.3) Darstellung von 1-Phenyl-3-nitro-allyliden-triphenylphosphoran

30 mmol Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid (11,66 g) werden nach der Natriumamid-Methode zum Ylid umgesetzt. Zur Lösung des Benzyliden-triphenylphosphorans in 250 ml absolutem Benzol wird unter Rühren und Stickstoffschutz eine Lösung von 30 mmol 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (3,48 g) in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wird das Gemisch zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei das freigesetzte Dimethylamin größten Teils aus der Reaktionslösung austritt. Nach beendeter Reaktion, der Stickstoffschutz kann nun entfallen, wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 50 ml Methanol aufgenommen.

Zur Lösung wird nun so lange tropfenweise Äther hinzugegeben, bis der Niederschlag an der Eintropfstelle gerade wieder verschwindet und das Gemisch anschließend in den Kühlschrank gestellt. Nach einigen Stunden kann das in langen, gelben Nadeln ausgefallene 1-Phenyl-3-nitro-allyliden-triphenylphosphoran abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden.

Ausb. 9,05 g (71 %)

Schmp.(Methanol) 216° (Zers.) gelbe Nadeln

IR(KBr): 1530 cm^{-1} (NO_2 as), 1346 cm^{-1} (NO_2 s)
MS(70eV): m/e = 423 (M^+)

Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{P}$ (423)

Ber. C 76,61 H 5,20 N 3,31

Gef. C 76,51 H 5,26 N 3,19

3.5.4.4) Darstellung von [4-Nitro-butadienyl-(1.3)]-methylentriphenylphosphoran

Nach der unter 3.5.4.2) angegebenen Vorschrift bringt man 10 mmol Allyliden-triphenylphosphoran, die aus 10 mmol Allyl-triphenylphosphoniumbromid (3,83 g) nach der Natriumamid-Methode dargestellt wurden, mit 10 mmol 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (1,16 g) zur Reaktion. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung zunächst nach dunkelrot und es fällt schließlich das [4-Nitro-butadienyl-(1.3)]-methylentriphenylphosphoran als roter Niederschlag aus. Zur weiteren Reinigung wird das Phosphoran einige male aus Methylenchlorid mit Äther umgefällt.

Ausb. 3,20 g (86 %)

Schmp. 156°C (Zers.) rote Kristalle

IR(KBr): 1560 cm^{-1} (NO_2as), 1333 cm^{-1} (NO_2s)

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{P}$ (373)

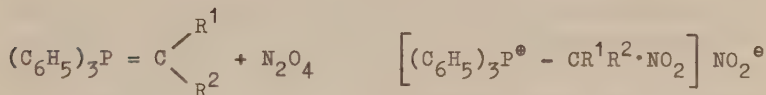
Ber. C 73,99 H 5,36 N 3,75

Gef. C 73,97 H 5,45 N 3,81

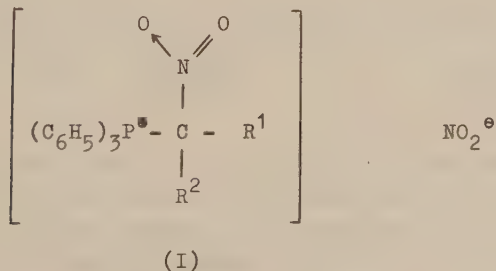
4) ZUSAMMENFASSUNG

4.1) Umsetzungen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Distickstofftetroxid

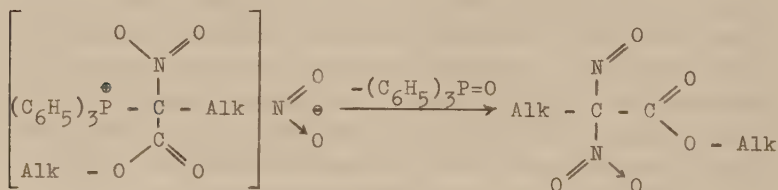
Alkyliden-triphenylphosphorane ausreichender Reaktivität lassen sich mit Distickstofftetroxid unter Einführung einer Nitrogruppe umsetzen, wobei die Reaktion durch den elektrophilen Angriff eines Nitroniumions eingeleitet wird. Primär bildet sich auf diese Weise ein Phosphoniumnitrit, dessen Kation eine Nitrogruppe enthält. Den weiteren Reaktionsablauf bestimmen die Reste R^1 und R^2 .



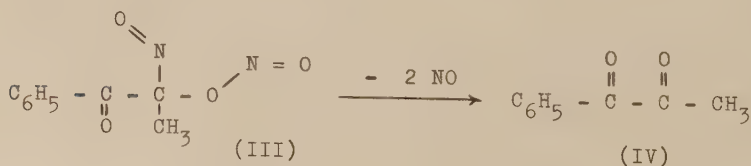
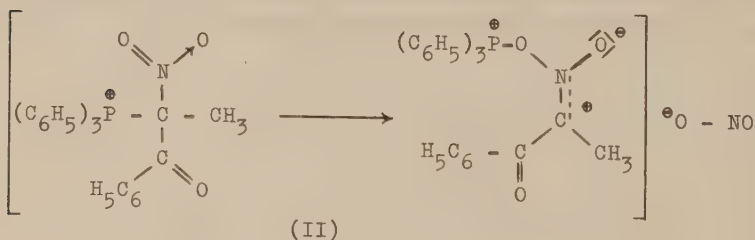
Ist die Elektronendichte am Ylidkohlenstoffatom für einen elektrophilen Angriff ausreichend, so entsteht primär ein nicht isolierbares α -Nitro-phosphoniumsalz (I).



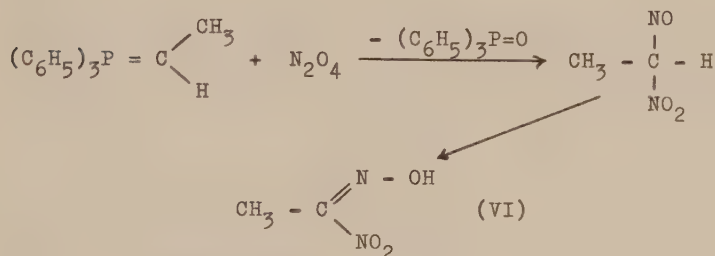
Ist an das α -Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom gebunden, so zerfällt das Phosphoniumsalz (I) unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Angriff des Nitritions am α -Kohlenstoffatom. Aus den Triphenyl-[1-alkoxycarbonyl-alkylden]-phosphoranen entstehen vermutlich durch einen nach S_N2 verlaufenden Mechanismus 2-Nitro-2-nitroso-carbonsäureester.



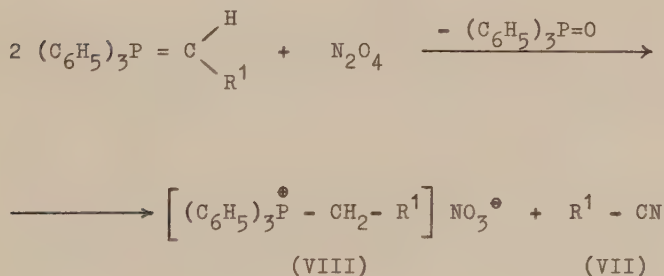
Das aus Triphenyl-[1-benzoyl-äthyliden]-phosphoran gebildete Phosphoniumsalz (II) ist so instabil, daß es sich noch vor Angriff des Nitritions umlagert. Vermutlich nach einem S_N1 -ähnlichen Mechanismus bildet sich dann zunächst der Salpetrigsäureester (III), der unter Abspaltung von Stickstoffmonoxid in 1-Phenyl-propandion-(1.2) (IV) übergeht.



Bei der Nitrierung des Äthyliden-triphenylphosphorans (V) entsteht ebenfalls eine geminale Nitro-Nitroso-Verbindung, die sich jedoch in die entsprechende Nitrolsäure (VI) umlagert.

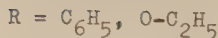
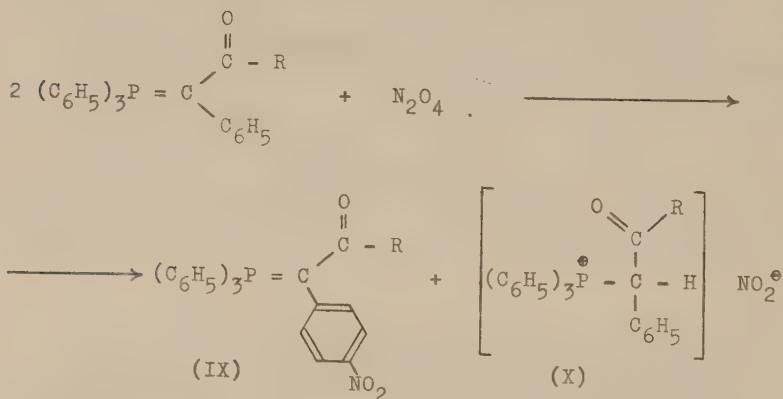


Ist R^1 ein elektronenziehender Substituent wie Phenyl, Alkoxy-carbonyl oder Benzoyl und ist R^2 ein Wasserstoffatom, so gelangt man zu Nitrilen (VII) und dem entsprechenden Phosphoniumnitrat (VIII).



Ist der Substituent R^1 eine Acetyl- oder Propionylgruppe, so können die entsprechenden α -Ketonitrile nicht isoliert werden. Sie sind starke Acylierungsmittel und setzen sich mit dem im Verlauf der Reaktion intermediär gebildeten Wasser zu den Carbonsäuren und Cyanwasserstoff um.

Triphenylphosphinalkylene, die über eine α -ständige Carbonylgruppe stabilisiert sind und als zweiten Substituenten eine Phenylgruppe tragen, werden bei der Umsetzung mit Distickstofftetroxid am α -ständigen Benzolring in p-Stellung nitriert.

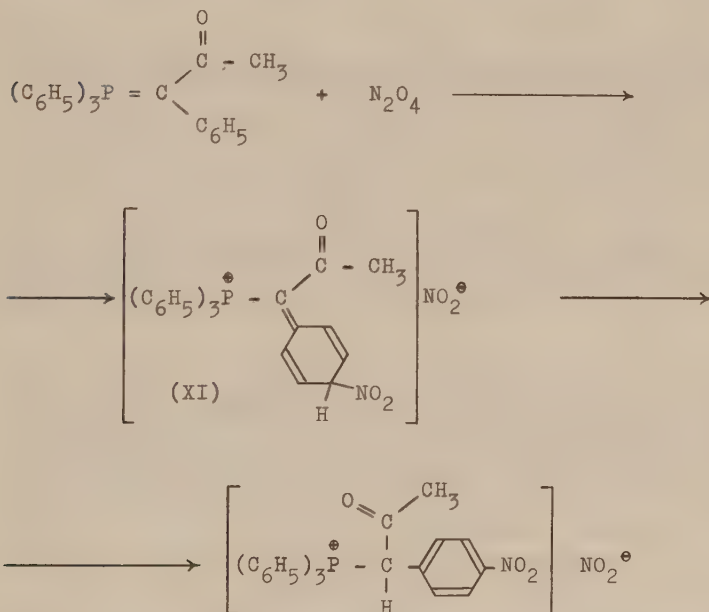


Die Gruppierung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+ - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{COR} \end{array}$ wirkt hier als Substituent erster Ordnung und erleichtert durch Erhöhung der Elektronendichte die Nitrierung des α -ständigen Benzolringes. Aus sterischen Gründen erfolgt dabei der elektrophile Angriff nur in p-Stellung, während ein o-Nitrierungsprodukt nicht beobachtet wird.

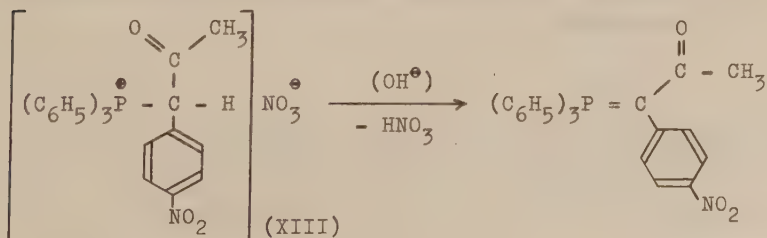
Neben dem Nitrierungsprodukt (IX) sollte dabei das Phosphoniumnitrit (X) entstehen. Die Tatsache, daß man in diesen Fällen nur das entsprechende Nitrat isoliert, legt für den weiteren Reaktionsverlauf einen Nitrierungsmechanismus nahe, der über eine Nitrosierung verläuft. Nitrosierendes Agens ist dabei Distickstofftrioxid, das durch folgendes Gleichgewicht entsteht:



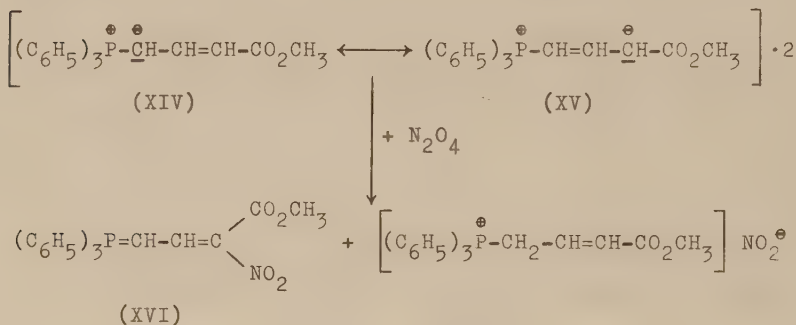
Bei der Nitrierung von Phenyl-acetyl-methylentriphenylphosphoran mit Distickstofftetroxid wird das p-ständige Wasserstoffatom aus dem Übergangsprodukt (XI) größten Teils intramolekular abgespalten.



Aus dem entstandenen Phosphoniumnitrat (XIII) läßt sich durch Abspaltung von Salpetersäure mit einer Base p-Nitrophenyl-acetyl-methylentriphenylphosphoran gewinnen.



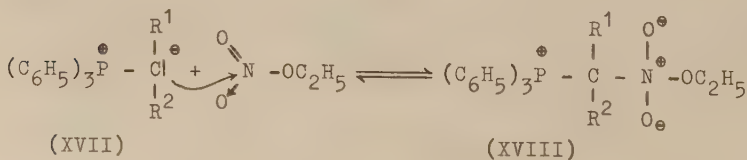
3-Carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphoran wird bei der Umsetzung mit Distickstofftetroxid in 3-Stellung nitriert, was einer Reaktion aus der mesomeren Grenzform (XV) entspricht.

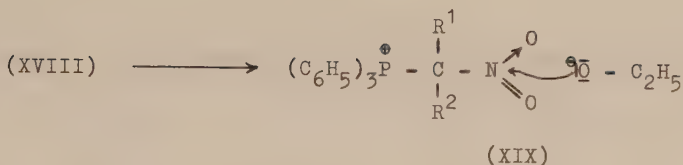


Durch ein weiteres Molekül Ausgangsphosphoran (XIV) wird das γ -ständige Wasserstoffatom abgespalten und es entsteht das 3-Nitro-3-carbomethoxy-allyliden-triphenylphosphoran (XVI).

4.2) Reaktionen von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Äthylnitrat

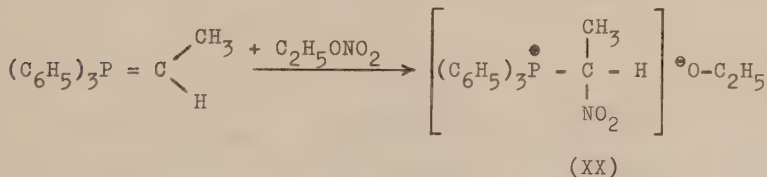
Alkyliden-triphenylphosphorane reagieren mit Äthylnitrat durch Angriff ihres nucleophilen Zentrums auf das positive Stickstoffatom. Dadurch kommt es zur Ausbildung zweier Gleichgewichte.

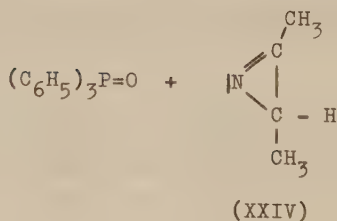
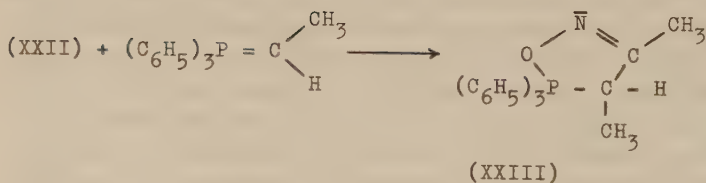
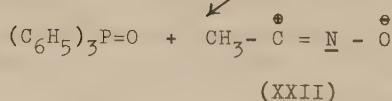
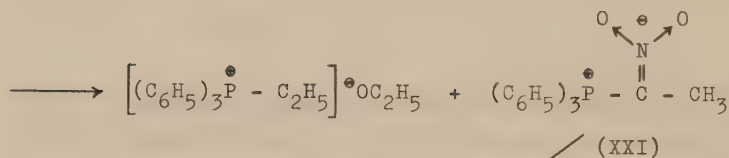
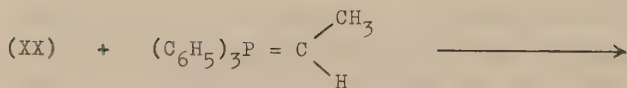




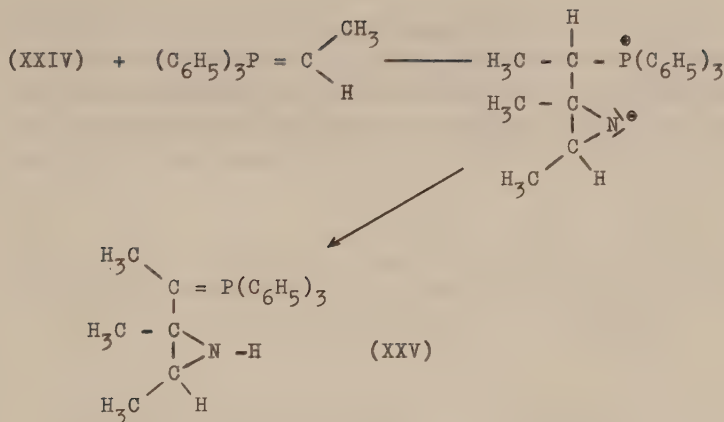
Nur in den Fällen, in denen das Ausgangsphosphoran (XVII) basischer ist als das Alkoholation, sind die Gleichgewichte so weit nach rechts verschoben, daß ein Phosphoniumalkoholat (XIX) bzw. dessen Folgeprodukt erhalten wird. Bei weniger stark basischen Phosphoranen ist keine Umsetzung zu beobachten, da das Alkoholation den Phosphoniumrest in (XIX) wieder nucleophil verdrängt und das Gleichgewicht nach der Seite der Ausgangsprodukte verschiebt.

Die Reaktion von Äthyliden-triphenylphosphoran mit Äthyl-nitrat führt zunächst zu dem α -Nitroalkyl-triphenylphosphoniumäthylat (XX), aus dem durch Umylidierung mit einem weiteren Molekül Ausgangsphosphoran das Betain (XXI) entsteht, das unmittelbar weiter in Triphenylphosphinoxid und Acetonitriloxid (XXII) zerfällt. Das Nitriloxid reagiert nach einer von Bestmann und Kunstmann⁸⁹⁾ aufgeklärten Reaktion mit einem dritten Molekül Äthyliden-triphenylphosphoran zu einem 1:1 Addukt (XXIII) weiter, aus dem sich unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid ein Azirin (XXIV) bildet.

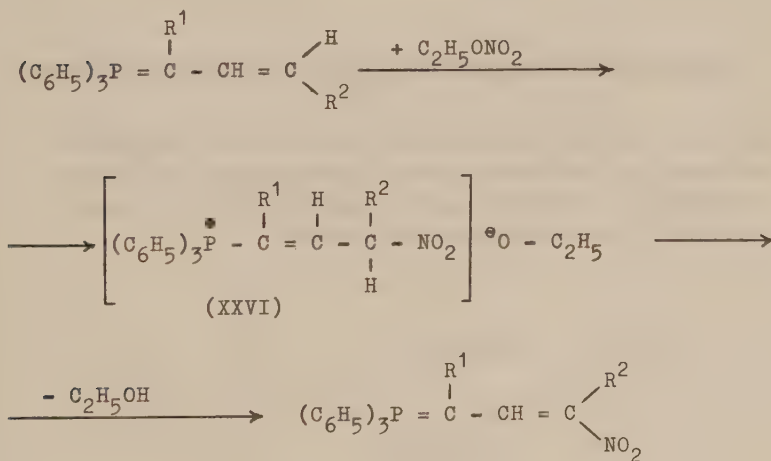




Durch Addition eines vierten Moleküls Ausgangsphosphoran entsteht schließlich das Triphenyl-[methyl-(2.3-dimethyl-aziridinyl-(2))-methylen]-phosphoran (XXV).

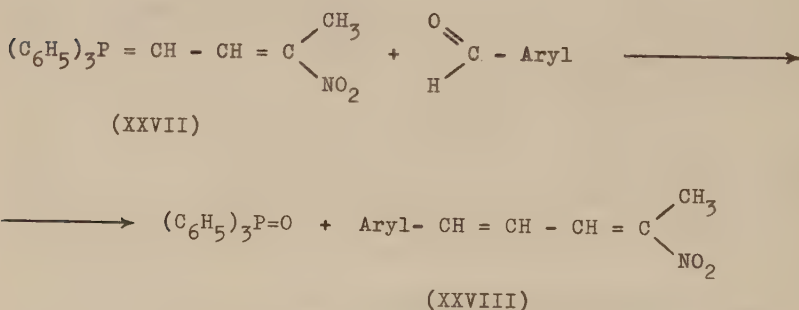


Allyliden-triphenylphosphorane ausreichender Basizität werden von Äthylnitrat in 3-Stellung nitriert.



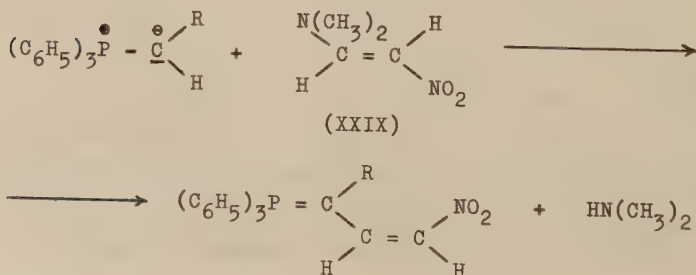
Dabei spaltet im Phosphoniumäthylat (XXVI) das Äthylation als starke Base das zur Nitrogruppe geminale Proton ab.

Von den durch diese Reaktion erhaltenen 3-Nitro-allyliden-triphenylphosphoranen geht nur das 3-Nitro-crotyliden-triphenylphosphoran (XXVII) mit reaktiven aromatischen Aldehyden eine Wittig-Reaktion ein, wodurch man Nitrodiene (XXVIII) erhält.

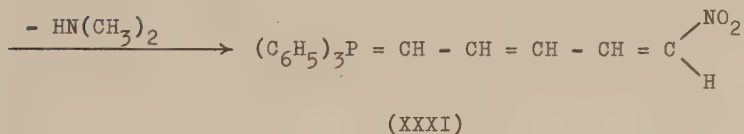
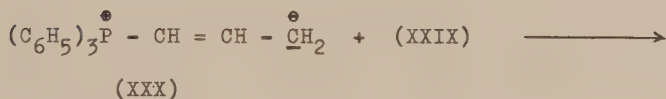


4.3) Nitrovinylierung von Alkyliden-triphenylphosphoranen

Alkyliden-triphenylphosphorane ausreichender Basizität reagieren mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (XXIX) unter Verdrängung von Dimethylamin, wobei ebenfalls 3-Nitro-allyliden-triphenylphosphorane entstehen.



Setzt man Allyliden-triphenylphosphoran mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen um, so reagiert das Phosphoran wie bei der Nitrierung aus der mesomeren Grenzform (XXX), und man erhält das Triphenyl-[4-nitro-butadienyl-(1.3)-methylen]-phosphoran (XXXI).



L e b e n s l a u f

Werner Georg Gottard Kamberger

geboren am 21. Februar 1945 in Forchheim/Oberfr. als Sohn des Oberamtsrates Wilhelm Kamberger und seiner Ehefrau Margarete, geborene Zellhöfer.

Nach fünfjährigem Besuch der städtischen Volksschule in Fürth/Bay. trat ich 1956 in das staatliche Hardenberg-Gymnasium in Fürth/Bay. ein, wo ich meine schulische Ausbildung 1966 mit der Reifeprüfung abschloß.

Im Wintersemester 1966/67 begann ich an der Universität Erlangen-Nürnberg das Chemiestudium und legte im Januar 1969 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im November 1970 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann fertigte ich von Dezember 1970 bis Mai 1971 meine Diplomarbeit an.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990